SUPRALEITUNG UND ELEKTRISCHER WIDERSTAND AMORPHER $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-CLUSTERFILME- PRÄPARATION UND IONENBESTRAHLUNG BEI TIEFEN TEMPERATUREN

von

ROLF BLANK

aus

BERLIN

Diss
Erlangen

1986 № 226

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538126_0013

SUPRALEITUNG UND ELEKTRISCHER WIDERSTAND AMORPHER $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-CLUSTERFILME- PRÄPARATION UND IONENBESTRAHLUNG BEI TIEFEN TEMPERATUREN

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

ROLF BLANK

aus

BERLIN

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 2. April 1986

Vorsitzender der Promotionskommission:
Professor Dr. K. Brodersen
Institut für Anorganische Chemie

Erstberichterstatter: Professor Dr. G. Saemann-Ischenko
Physikalisches Institut

Zweitberichterstatter: Professor Dr. K. Heinz
Institut für Angewandte Physik

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
A.	EINLEITUNG	1
B.	THEORETISCHER TEIL	4
1.	Amorphe Metalle	4
1.1	Struktur	4
1.2	Präparation	8
1.3	Eigenschaften	12
1.3.1	Elektronische Transporteigenschaften	12
1.3.2	Supraleitende Sprungtemperatur	20
1.3.3	Oberes kritisches Magnetfeld	25
2.	Granulare Metalle	30
2.1	Präparation	33
2.2	Supraleitende Eigenschaften isolierter, kleiner Teilchen	34
2.3	Supraleitende Eigenschaften gekoppelter, kleiner Teilchen	40
C.	EXPERIMENTELLER TEIL	46
1.	Probenherstellung	46
1.1	Homogene Filme	48
1.2	Clusterfilme	49
2.	Probencharakterisierung	52
2.1	Bestimmung der Clustergröße mittels Röntgen-Kleinwinkelstreuung	52
2.2	Dickenbestimmung mittels Rutherford-Rückstreuung	55
2.3	Strukturbestimmung mittels Röntgendiffraktometrie	57
3.	Messung des elektrischen Widerstands $\varrho(T)$ und der supraleitenden Parameter T_c und $B_{c2}(T)$	59

			Seite
	4.	Beschreibung der Anlaßexperimente	60
	5.	Tieftemperaturbestrahlungsexperimente	61
	5.1	Beschreibung der Bestrahlungsanlage	61
	5.2	Abschätzung des Strahlenschadens	63
D.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION		66
	1.	Eigenschaften der Clusterfilme	66
	1.1	Röntgenanalyse	66
	1.2	Abhängigkeit der Clustergröße von den Präparationsbedingungen	68
	1.3	Einfaches Kugelmodell	75
	1.4	Elektrischer Widerstand	79
	1.5	Supraleitende Eigenschaften	90
	1.6	Alterungseffekte	102
	2.	Einfluß von Wärmebehandlung	104
	2.1	Röntgenanalyse	104
	2.2	Elektrischer Widerstand	108
	2.3	Supraleitende Eigenschaften	111
	3.	Tieftemperaturbestrahlung	116
	3.1	Bestrahlung ungetemperter Clusterfilme	116
	3.1.1	Auswirkungen auf die Struktur	116
	3.1.2	Elektrischer Widerstand und supraleitende Eigenschaften	120
	3.2	Bestrahlung getemperter Clusterfilme	127
E.	ZUSAMMENFASSUNG		130
F.	LITERATURVERZEICHNIS		131

A. EINLEITUNG

Die ersten supraleitenden amorphen Metalle wurden 1954 von Buckel und Hilsch/Buc/ hergestellt; es handelte sich dabei um einfache Metalle, die auf heliumgekühlte Substrate aufgedampft wurden. Ihre supraleitenden Sprungtemperaturen liegen in der Regel höher als die der bei Raumtemperatur stabilen kristallinen Phase, die amorphe Phase ist allerdings nur bis zu Temperaturen von etwa 20 K stabil, oberhalb derer irreversibel Kristallisation einsetzt. Etwa 20 Jahre später fanden Johnson und Mitarbeiter/Joh 3/ die ersten supraleitenden amorphen Legierungen, die auch bei Raumtemperatur stabil waren und durch Abschrecken aus der Schmelze hergestellt wurden. In der Zwischenzeit sind viele amorphe Verbindungen bekannt, die wegen ihrer Eigenschaften stark an technischer Bedeutung gewonnen haben. So ist wegen der fehlenden Fernordnung die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen sehr kurz, so daß amorphe Verbindungen hohe elektrische Widerstände und fast verschwindende Temperaturkoeffizienten besitzen und damit zum Bau von Präzisionswiderständen und Heizungen, die bei tiefen Temperaturen betrieben werden, verwendet werden können. Wegen der fehlenden Fernordnung sind amorphe Legierungen gegenüber Teilchenbestrahlung unempfindlich, so daß sie beispielsweise für die Fusionstechnologie von Bedeutung sind. In den supraleitenden Eigenschaften zeichnen sie sich gegenüber kristallinen Verbindungen durch sehr hohe obere kritische Magnetfelder, die durch die sehr kurze mittlere freie Weglänge bedingt sind, und durch kleine kritische Stromstärken aus, da im amorphen Zustand ähnlich wie in einer Flüssigkeit keine Korngrenzen existieren. Allerdings reichen die supraleitenden Sprungtemperaturen nur bis etwa 10 K, so daß sie in dieser Hinsicht den A15-Verbindungen und Hartmetallen, deren Übergangstemperaturen um 20 K liegen, unterlegen sind. Andererseits sind sie gegenüber den meist sehr spröden Hoch-T_c-Verbindungen einfacher zu präparieren und zu verarbeiten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluß struktureller Inhomogenitäten auf supraleitende und elektronische Transporteigenschaften in amorphen Verbindungen untersucht. Inhomogenitäten können bei der Präparation aus der Schmelze beispielsweise in Form von eingefrorenen Dichteschwankungen entstehen und die Beweglichkeit bzw. Diffusivität der Leitungselektronen beeinflussen. Da sowohl die Supraleitung als auch der elektrische Widerstand von den Elektronen an der Fermikante beeinflußt werden, können Inhomogenitäten in amorphen Legierungen deren Eigenschaften verändern. Es ist aber experimentell sehr schwierig, einerseits die Art und den Grad der Inhomogenitäten zu bestimmen und andererseits Proben durch Abschrecken aus der Schmelze herzustellen, in die gezielt Inhomogenitäten eingebaut werden. In dieser Arbeit wurden die Inhomogenitäten durch eine ausgeprägte Cluster-Struktur in amorphen Dünnfilmen simuliert; dabei läßt sich die charakteristische Länge der Inhomogenitäten durch die Clustergröße einstellen. Die Dichteschwankungen in diesen sogenannten "Clusterfilmen" sind zum einen viel größer und zum anderen gleichmäßiger als die in den aus der Schmelze abgeschreckten Bändern, so daß die Clusterfilme als Modellsystem zur Untersuchung des Einflusses struktureller Inhomogenitäten auf Supraleitung und elektronischen Transport angesehen werden können. Als Substanz wurde $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$ gewählt, da einerseits an dieser Verbindung Messungen supraleitender und elektronischer Eigenschaften sowohl an Bändern als auch an homogenen Dünnfilmen/Joh 1,2, Söl 1,2/ durchgeführt wurden und andererseits auch das Verhalten bei Tieftemperaturbestrahlung und thermischer Relaxation bereits untersucht wurde/Söl 2-5/.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Im Teil B schließt sich der theoretische Teil an, in dem über die Präparation, Struktur und Eigenschaften amorpher Metalle einerseits und granularer Metalle andererseits berichtet wird. Im Teil C werden neben der Präparation und Charakterisierung der Clusterfilme die Meßmethoden und die Durchführung der Bestrah-

lungsexperimente geschildert. Im Teil D werden die Einflüsse der Präparationsbedingungen sowie von Wärmebehandlung und Bestrahlung auf die Eigenschaften der Clusterfilme beschrieben und diskutiert. Die Arbeit schließt mit einer kurzen Zusammenfassung im Teil E ab.

B. THEORETISCHER TEIL

1. Amorphe Metalle

1.1 Struktur

Ein Festkörper wird als amorph bezeichnet, wenn er keine langreichweitige Ordnung im Atomgefüge aufweist. Als Folge daraus ergibt sich, daß bei Neutronen-, Elektronen- und Röntgenbeugung keine Bragg-Reflexe auftreten, sondern nur breite Beugungsmaxima zu beobachten sind, die auf eine gewisse Nahordnung schließen lassen. Diese Nahordnung wird durch die radiale Verteilungsfunktion RDF(r) beschrieben, die die mittlere Anzahl von Atomen in einer Kugelschale mit Radius r und Dicke dr um ein Aufatom bei r = 0 angibt/Car 2/:

$$RDF(r)\,dr = 4\pi\, r^2\, \varrho(r)\,dr$$

wobei $\varrho(r)$ die Dichte von Atomen in der Kugelschale angibt. Für große Abstände vom Aufatom strebt diese Dichte wegen der fehlenden langreichweitigen Ordnung einem konstanten Wert ϱ_o zu, und es wird eine reduzierte radiale Verteilungsfunktion G(r) definiert, die die Abweichungen von der mittleren Atomdichte ϱ_o angibt:

$$G(r) = 4\pi r\,(\varrho(r) - \varrho_o)$$

Im Fall einer n-komponentigen Substanz setzt sich die Dichte $\varrho(r)$ aus den partiellen Dichten $\varrho_{ij}(r)$, die die Dichte der Atome j um ein Aufatom i im Abstand r angibt, zusammen:

$$\varrho(r) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} w_{ij}\, \varrho_{ij}(r)$$

wobei die Gewichtsfaktoren w_{ij} durch die Stöchiometrie der Probe bestimmt werden.

Experimentell kann die radiale Verteilungsfunktion G(r) aus dem Strukturfaktor S(k) ermittelt werden:

$$S(k) = I_{obs}(k) \; / \; I_o(k)$$

wobei $I_{obs}(k)$ die gemessene Intensität und $I_o(k)$ die Intensität der gleichen Atome in der Gasphase ist:

$$I_o(k) = N \cdot |f(k)|^2$$

mit N = Anzahl der Atome
f(k) = atomarer Formfaktor
k = Impulsübertrag bei der Streuung

Mit Hilfe der reduzierten Interferenzfunktion F(k)

$$F(k) = k \cdot (S(k)-1)$$

läßt sich nun mittels einer Fourier-Transformation ein Zusammenhang zwischen G(r) und der gemessenen Intensität herstellen. Es gilt:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F(k) \cdot \sin(kr) \cdot dk$$

In Abb. 1 ist die so bestimmte Verteilungsfunktion für das metallische Glas $(W_{0.5}Ru_{0.5})_{80}B_{20}$ dargestellt/Wil/; sie weist für kleine Abstände ausgeprägte Maxima auf, die zeigen, daß im amorphen Zustand eine Nahordnung ausgebildet ist, die sich über einige Atomabstände erstreckt.

Zur Beschreibung der amorphen Struktur wird von zwei grundsätzlich verschiedenen Modellen ausgegangen: dem mikrokristallinen und dem Modell der "dichten regellosen Packung harter Kugeln" (Dense Random Packing of Hard Spheres). Die wirkliche Struktur wird ein Kompromiß zwischen diesen beiden Modellen sein/Gas/.

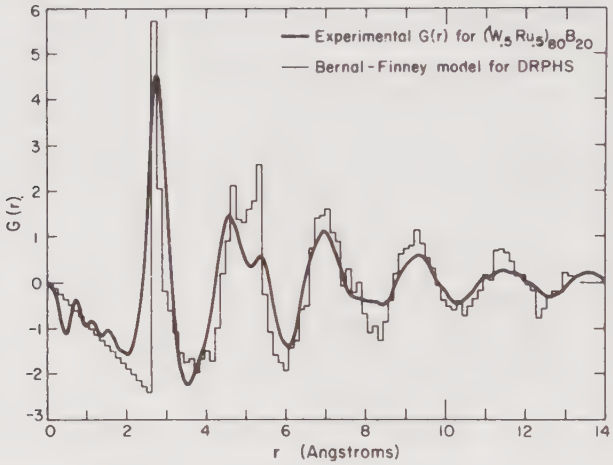


Abb. 1: Vergleich zwischen gemessener und berechneter radialer Verteilungsfunktion für amorphes $(W_{0.5}Ru_{0.5})_{80}B_{20}$ (aus/Wil/).

Im mikrokristallinen Fall nimmt man an, daß der Festkörper aus sehr kleinen wohldefinierten Kristalliten, deren Größe kleiner als 20 Å ist, besteht. Diese Vorstellung ist durch die Ähnlichkeit der Strukturfaktoren der amorphen mit den entsprechenden kristallinen Verbindungen begründet. Wegen der fehlenden langreichweitigen Ordnung, die einerseits durch die Größe der Kristallite und andererseits durch ihre statistische Orientierung zueinander bedingt ist, verbreitern sich die kristallinen Bragg-Reflexe und man erhält qualitativ das Beugungsspektrum einer amorphen Substanz. Quantitativ ist es aber mit Hilfe dieser mikrokristallinen Modelle nicht gelungen, die experimentellen Spektren befriedigend zu reproduzieren/Car 1/.

Das Modell der dichten regellosen Packung harter Kugeln (DRPHS) geht auf Experimente von Bernal/Ber/ zur Strukturbestimmung einatomiger Flüssigkeiten zurück. Dabei wurden Metallkugeln in einen Gummisack gefüllt und anschließend wurde der Sack mit Farbe aufgefüllt, um die Positionen der Kugeln zu markieren. So ergaben sich dichte Packungen, d.h. die vorhandenen Löcher (hauptsächlich Tetraederlücken) waren so klein, daß keine weitere Kugel hineinpaßte. Außerdem zeigte sich, sofern die Umwandung eine irreguläre Form besaß, daß auf diese Weise regellose Packungen entstanden, bei denen die Korrelationen zwischen Atompositionen nur über wenige Schalen nächster Nachbarn bestanden. Finney/Fin/ untersuchte ein großes Modell mit knapp 8000 Atomen und einer Packungsdichte von 0.637 (zum Vergleich: hexagonal dichteste Kugelpackung und kubisch flächenzentriert: 0.740; kubisch innenzentriert: 0.680) und berechnete daraus die radiale Verteilungsfunktion G(r), die ebenfalls in Abb. 1 dargestellt ist. Der einzige freie Parameter zur Anpassung an die gemessene Kurve war der Radius der Kugeln. Die Übereinstimmung ist recht gut, so wird sogar die Aufspaltung des 2. Maximums qualitativ richtig beschrieben.

Um auch mehrkomponentige amorphe Substanzen, insbesondere Übergangsmetall-Metalloid Gläser $T_{100-x}\ M_x$, mit einem DRPHS-Modell zu beschreiben, wurde von Polk/Pol 1/ der Vorschlag gemacht, die kleinen Metalloid-Atome in die Hohlräume der amorphen Struktur einzulagern. Auf diese Weise würde auch die niedrige Packungsdichte von 0.64 erhöht werden und die Struktur könnte stabiler werden. Aus einer Abschätzung über die Anzahl der Löcher ergibt sich eine Metalloid-Konzentration von etwa 20 at%, die damit auch die experimentell gefundene große Stabilität der $T_{80}\ M_{20}$-Gläser erklärt.

1.2 Präparation amorpher Metalle

Der amorphe Zustand eines Metalls ist nicht der energetisch günstigste; beim Erwärmen geht er unterhalb des Schmelzpunktes irreversibel in den kristallinen Zustand über. Das bedeutet auch, daß bei der Präparation aus der Schmelze die Abkühlraten sehr hoch sein müssen. In Abb. 2 ist dies schematisch anhand eines Volumen-Temperatur-Diagramms dargestellt/Zal/. Beim Abkühlen der Flüssigkeit nimmt das Volumen bis zum Übergang zum Festkörper kontinuierlich ab. Dieser Übergang kann auf zwei Arten stattfinden:

1. sprunghaft in den kristallinen Zustand
2. kontinuierlich in den amorphen, glasartigen Zustand

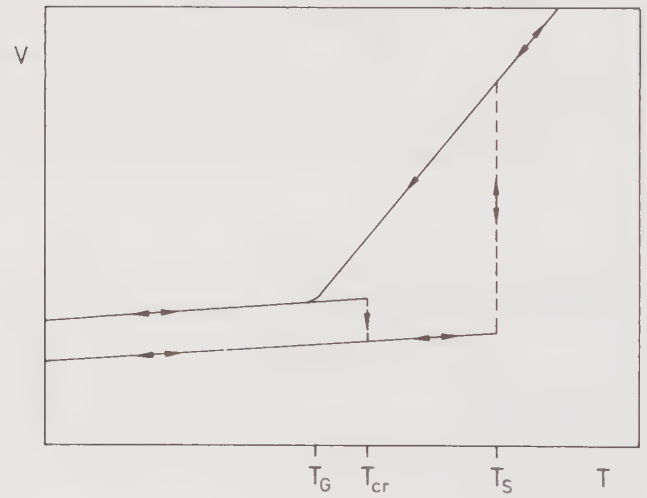


Abb. 2: Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur für unterschiedliche Abkühl- und Erwärmungsprozesse

Beim langsamen Abkühlen findet bei der Schmelz-Temperatur T_S eine sprunghafte Kontraktion von der flüssigen in die kristalline Phase statt; dies ist der normale Erstarrungsvorgang eines Festkörpers. Wird nun die Abkühlgeschwindigkeit weit genug erhöht, so entsteht unterhalb T_S eine unterkühlte Flüssigkeit, bis die Glas-Temperatur T_G erreicht ist. Dort findet in einem kleinen Temperaturintervall der kontinuierliche Übergang in den amorphen Zustand statt. Die Steigung der V(T)-Kurve (Expansionskoeffizient) nimmt ab und ist vergleichbar mit der im kristallinen Fall, das Volumen ist aber wegen der "lockereren" Struktur etwas größer. Beim Erwärmen des metallischen Glases bleibt der amorphe Zustand bis zu einer Temperatur T_{cr} ($T_G < T_{cr} < T_S$) erhalten und geht dann in den kristallinen Zustand über/Bec/.

Um die Abkühlrate $\dot{T}$, die benötigt wird, um metallische Gläser herzustellen, abzuschätzen, fordert man, daß die Zeit Δt für die Erstarrung einer Probe mit Volumen V kleiner sein muß als die Zeit, die für die Bildung eines kristallinen Keimes benötigt wird/Spa/:

$$\Delta t = \frac{T_S - T_G}{\dot{T}} < \frac{1}{J \cdot V}$$

wobei J die Keimbildungsrate pro Volumen bedeutet. Die typischen Abkühlraten sind größer als 10^5 K/s. Aus dieser Abschätzung wird auch deutlich, warum Eutektika, das sind Legierungen, deren Schmelzpunkte niedriger als die der Ausgangselemente sind, besonders leicht amorph zu präparieren sind, denn durch die Absenkung des Schmelzpunktes wird ($T_S - T_G$) kleiner, so daß niedrigere Abkühlraten ausreichen.

Amorphe Systeme werden hauptsächlich auf zwei verschiedene Weisen hergestellt:

1. durch Abschrecken aus der Schmelze
2. durch Aufdampfen bzw. Sputtern auf gekühlte Substrate.

Der Begriff der "metallischen Gläser" ist für Substanzen, die nach der 1. Methode hergestellt werden, eingeführt worden, wird aber heute auch synonym mit "amorphen Metallen" benutzt.

Beim Abschrecken aus der Schmelze werden hauptsächlich zwei Methoden angewendet, die in Abb. 3 skizziert sind/Bec/. Bei der Hammer- und Amboß-Methode wird ein Flüssigkeitstropfen der gewünschten Stöchiometrie von dem sich schnell bewegenden Hammer auf den gekühlten Amboß gequetscht, so daß sich Proben ("Splats") mit typischerweise 1 bis 3 cm Durchmesser und 20 bis 80 µm Dicke ergeben. Diese Methode kann im Ultra-Hoch-Vakuum angewendet werden, hat aber den Nachteil, daß nur kleine Probenmengen erzeugt werden können. Technisch interessanter ist das "Melt-Spinning"-Verfahren, bei dem ein Flüssigkeitsstrahl auf eine schnell rotierende Kupfertrommel gespritzt wird, so daß mit einer Geschwindigkeit bis zu 2 km/min Bänder mit 1 bis 3 mm Breite und 20 bis 60 µm Dicke entstehen. Bei diesen beiden Techniken ist die Abkühlrate in den Proben nicht überall gleich, so wird die Unterseite sicherlich besser gekühlt als die Oberseite, weil hier die Wärme durch die Probe auf die kalte Fläche abgeführt werden muß. Dadurch können sich möglicherweise Änderungen der Struktur und Dichte zwischen Ober- und Unterseite ausbilden.

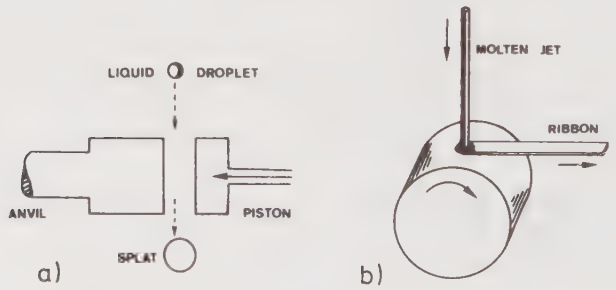


Abb. 3: Präparationsverfahren zur Herstellung metallischer Gläser: a) in Form von "Splats" durch die Hammer-Amboß-Methode b) in Form von Bändern durch "Melt-Spinning" (aus/Bec/).

Im Fall der Präparation von amorphen Filmen durch Verdampfen bzw. Sputtern auf gekühlte Substrate ($T < 100$ K) sind die Abkühlraten wesentlich höher als bei den oben beschriebenen Verfahren, denn die Filme werden aus einzeln auftreffenden Atomen bzw. Atomgruppen gebildet, deren Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen stark herabgesetzt ist. Die Atome werden also in unmittelbarer Nähe des Auftreffpunktes an den Festkörper angelagert und es bildet sich eine ungeordnete, amorphe Struktur. Die Eigenschaften von auf diese Weise hergestellten Filmen und aus der Schmelze abgeschreckten Bändern sind sehr ähnlich/Söl 1/.

Im folgenden sind einige typische Legierungssysteme aufgeführt, die metallische Gläser bilden/Bec, Duw, Pol 2, Oel/:

- Übergangsmetalle mit Metalloid (Glasbildner):
  (z.B.: Fe-B, Co-P, Pd-Si)

- Übergangsmetall mit Nichtübergangsmetall:
  (z.B.: (Ti-Zr)-Be, Cr-Al)

- frühes mit spätem Übergangsmetall bzw. Cu:
  (z.B.: Nb-Ni, Zr-Fe, Zr-Cu, Y-Cu, Nb-Rh)

- Nichtübergangsmetall mit Nichtübergangsmetall:
  (z.B.: Mg-Zn, Ca-Mg, Ca-Al)

- Seltene Erden bzw. Uran mit anderen Metallen:
  (z.B.: La-Au, Gd-Co, U-Fe, U-Cr, La-Al)

1.3 Eigenschaften

1.3.1 Elektronische Transporteigenschaften

Der spezifische elektrische Widerstand ϱ von metallischen Gläsern liegt in der Größenordnung von etwa 100 bis 300 $\mu\Omega$cm und zeigt im Gegensatz zu kristallinen metallischen Verbindungen kaum eine Temperaturabhängigkeit. Der Temperaturkoeffizient $\alpha = \frac{1}{\varrho} \cdot \frac{d\varrho}{dT}$ kann sowohl positiv als auch negativ sein, wie in Abb. 4 dargestellt, und beträgt typischerweise einige 10^{-4}/K. Mooij/Moo/hat eine Korrelation zwischen dem spezifischen Widerstand und dem Temperaturkoeffizienten gefunden, und zwar, daß für $\varrho \gtrsim 150$ $\mu\Omega$cm negative α auftreten. Außerdem strebt der Widerstand für alle untersuchten amorphen Legierungen für hohe Temperaturen gegen einen temperaturunabhängigen Wert von etwa 150 bis 200 $\mu\Omega$cm. Dieser Wert erklärt sich daraus, daß der Sättigungswiderstand erreicht ist, sobald die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen der interatomare Abstand ist, und somit jedes Atom als Streuzentrum wirkt. Daraus erklärt sich auch, daß der Widerstand nur schwach auf Änderungen der elektronischen Zustandsdichte (durch Variation der Dichte der d-Band Elektronen) und der atomaren Struktur reagiert.

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes läßt sich wie in Abb. 5 gezeigt in zwei Bereiche einteilen/Har/: Einen Tieftemperaturbereich bis etwa 15 bis 20 K, der ein logarithmisches Temperaturverhalten aufweist, und einen Hochtemperaturbereich ab etwa 20 K, der sowohl positive als auch negative Temperaturkoeffizienten α aufweist. Zwischen dem Vorzeichen von α und der Existenz des logarithmischen Verhaltens scheint kein Zusammenhang zu bestehen/Har/.

Zur Beschreibung des Hochtemperaturverhaltens liefert zur Zeit nur die Ziman-Faber-Theorie/Zim, Fab/, die ursprünglich für einfache flüssige Metalle entwickelt wurde, quantitative Ergebnisse/Cot/. Sie geht von der Boltzmann-Gleichung aus und liefert für den spezifischen Widerstand

$$\varrho = c(k_F) \cdot \int_0^{2k_F} S_\varrho(k) \cdot |t(k)|^2 \cdot k^3 \cdot dk$$

wobei k_F die Fermi-Wellenzahl, k der Betrag des Streuvektors, t(k) die Streumatrix für die Streuung von Leitungselektronen an nicht-überlappenden Muffin-Tin-Potentialen und $S_\varrho(k)$ der statische Strukturfaktor des Widerstands bedeutet.

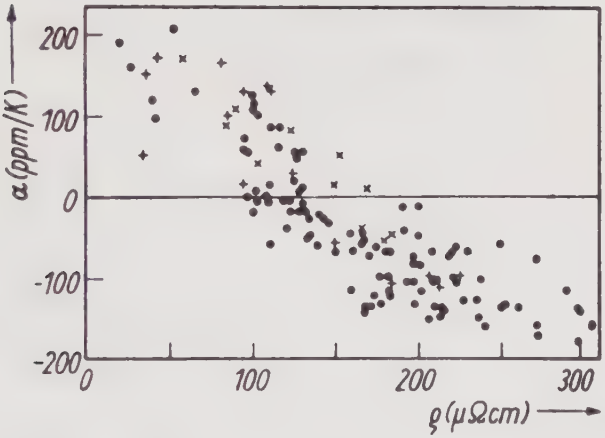


Abb. 4: Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands vom spezifischen Widerstand amorpher Metalle (Mooij-Relation) (aus/Cot/).

$$S(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(k,\omega) \frac{x}{e^x - 1} \, d\omega$$

mit $x = \hbar\omega / k_B T$

$S(k,\omega)$ ist der von van Hove eingeführte dynamische Strukturfaktor.

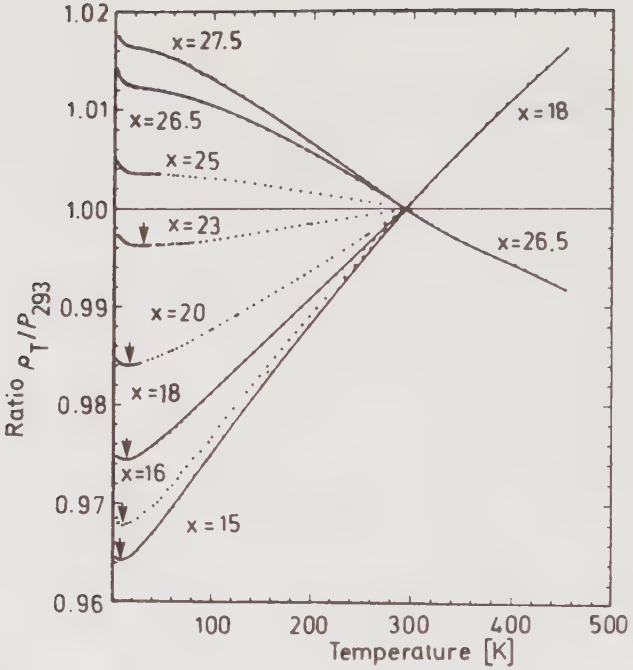


Abb. 5: Temperaturabhängigkeit des normierten Widerstands für amorphes $(Ni_{0.5}Pd_{0.5})_{100-x}P_x$. Der Pfeil markiert die Temperatur des Widerstandsminimums, unterhalb derer ein logarithmischer Widerstandsanstieg beobachtet wird (aus/Har/).

In der üblichen Formulierung der Ziman-Faber-Theorie für Flüssigkeiten wird $S_\zeta(k)$ dem Strukturfaktor S(k) aus der Röntgenbeugung

$$S(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(k,\omega)\, d\omega$$

gleichgesetzt. Ein Unterschied zwischen diesen beiden Strukturfaktoren wird erst für Temperaturen unterhalb der Debye-Temperatur θ_D signifikant, so daß dann der gemessene Röntgenstrukturfaktor nicht mehr vollständig den Temperaturverlauf des Widerstands beschreiben kann.

In die Berechnung des Widerstands geht neben dem Strukturfaktor noch die Streumatrix t(k) ein, zu der in metallischen Gläsern mit Übergangsmetallen hauptsächlich nur die d-Elektronen der äußersten Schale beitragen/Cot/, so daß nur der Strukturfaktor der Übergangsmetalle TM $S_{TM}(k)$ signifikant ist. Außerdem werden wegen des "Wichtungs"-Faktors k^3 größere Impulsüberträge, was einer Rückwärtsstreuung entspricht, bevorzugt, so daß zum elektrischen Widerstand hauptsächlich $S_{TM}(2k_F)$ beiträgt, d.h.

$$\varrho \sim S_{TM}(2k_F)$$

In der Röntgenbeugung hängt die gemessene Intensität über den atomaren Formfaktor stark von der Anzahl der Elektronen der einzelnen Komponenten im metallischen Glas ab, so daß die leichten Elemente (Glasbildner) praktisch nicht beobachtet werden und somit der gemessene Strukturfaktor mit $S_{TM}(k)$ übereinstimmt.

Der Wert von $2k_F$ stimmt für amorphe Legierungen im allgemeinen recht gut mit dem Impulsübertrag k_p des 1. Maximums des Strukturfaktors überein/Cot, Gün/, so daß die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der des 1. Maximums von S(k) folgt, wie in Abb. 6 gezeigt. Mit fallender Temperatur wird das 1. Maximum schärfer, $S(k_p)$ und damit auch der Widerstand steigen an, so daß sich für eine solche Substanz ein negativer Temperaturkoeffizient ergibt. Durch Legierungsexperimente, bei denen die atomare Struktur und damit auch S(k) erhalten bleiben, kann durch Variation der Anzahl der Valenzelektronen der Fermi-Wellenvektor k_F verschoben werden, so daß $2k_F$ auf der Flanke des 1. Maximums zu liegen kommt, wodurch dann auch positive Temperaturkoeffizienten zu erklären sind/Gün/.

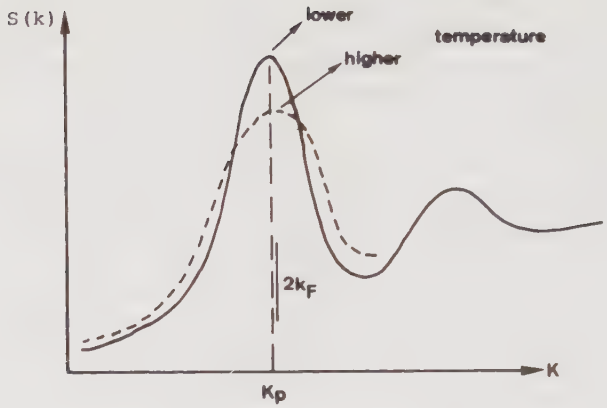


Abb. 6: Temperaturabhängigkeit des Strukturfaktors. Mit steigender Temperatur wird der erste Peak in S(k) verbreitert, so daß $S(k_p)$ absinkt (aus /Gün/).

Einwände gegen die Ziman-Faber-Theorie beziehen sich hauptsächlich auf die Benutzung der Boltzmann-Gleichung, denn mit steigendem Widerstand nimmt die Zahl der Stöße zu, so daß ab einem Grenzwiderstand von etwa 100 $\mu\Omega$cm nicht mehr allein Zweierstöße auftreten, sondern auch Stöße höherer Ordnung, die nicht mehr mit der Boltzmann-Gleichung behandelt werden können. In diesem Bereich muß dann mit dem Kubo-Formalismus gearbeitet werden/Bel, Che/.

In vielen metallischen Gläsern beobachtet man für tiefe Temperaturen ($T \lesssim 15$ K) einen logarithmischen Anstieg des Widerstands mit fallender Temperatur, unabhängig von ihrem Verhalten bei hohen Temperaturen (vgl. Abb. 5)/Har/. In Abb. 7 ist der Tieftemperatur-Widerstandsverlauf von Metglas 2826 ($Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$) dargestellt. Er läßt sich gut durch eine Funktion der Art $\log(T^2 + T_o^2)$ angeben, wobei T_o typischerweise bei etwa 1 K liegt; dadurch ergibt sich für $T \to 0$ eine Sättigung des Widerstands. Der logarithmische Anstieg erinnert an

den Kondo-Effekt, er wird aber auch in ferromagnetisch ordnenden Legierungen beobachtet, in denen die magnetischen Momente einem starken inneren Magnetfeld ausgesetzt sind und damit die lokalen Spin-Freiheitsgrade, die zur Kondo-Streuung notwendig sind, unterdrückt werden. Außerdem wird, wie in Abb. 8 dargestellt, der logarithmische Anstieg auch bei nichtmagnetischen Systemen in starken Magnetfeldern, die notwendig sind, um die Supraleitung zu unterdrücken, beobachtet/Toy/.

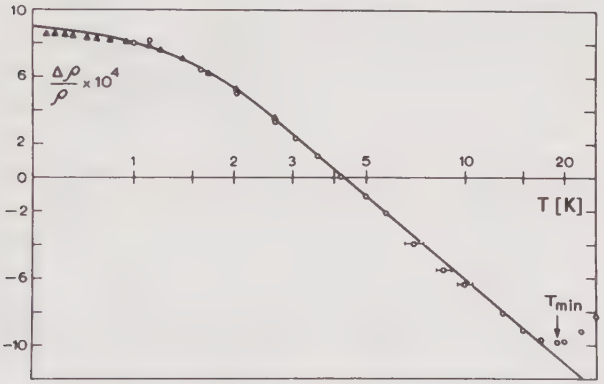


Abb. 7: Tieftemperaturwiderstand von Metglas 2826 ($Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$). Die durchgezogene Linie ist ein Fit an $-\ln(T^2 + T_o^2)$ mit $T_o = 0.6$ K (aus /Har/).

Eine mögliche Erklärung im Falle von magnetischen metallischen Gläsern geht von Mößbauer-Untersuchungen von Sharan und Tsuei /Sha/ an Fe-Pd-P aus. Sie beobachteten dabei kein einheitliches inneres Feld, wie für einen Ferromagneten erwartet, sondern eine Feldverteilung, die sich bis zu $H_{int}=0$ erstreckte. Sie schlossen daraus, daß es eine Anzahl von magnetischen Momenten geben muß, die kein inneres Feld spüren, und somit Anlaß zum normalen Kondo-Effekt geben. Dagegen spricht, daß das

logarithmische Verhalten nicht nur für ferromagnetische, sondern auch für para- und diamagnetische Gläser und für einige Substanzen auch in Magnetfeldern gefunden wurde/Har/.

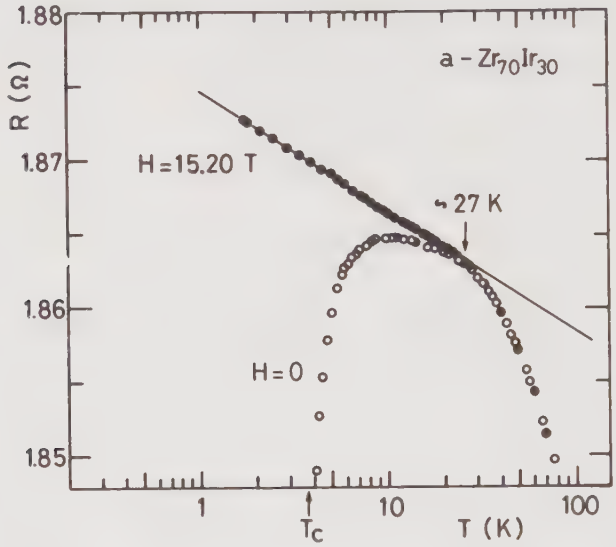


Abb. 8: Temperaturabhängigkeit des Widerstands von amorphem $Zr_{70}Ir_{30}$ in Magnetfeldern von B = 0 und 15.2 T (aus /Toy/).

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit wird von Cochrane et al. /Coc/ vorgeschlagen: Der Widerstandsanstieg wird ohne jegliche magnetische Mechanismen durch die atomare Struktur des metallischen Glases hervorgerufen. Die Grundidee besteht darin, daß der amorphe Zustand im Konfigurationsraum weit vom (kristallinen) Grundzustand entfernt ist/Bla/ und deshalb viele weitere Konfigurationen mit ähnlicher Energie vorhanden sein müssen. Durch eine räumliche Umordnung in einem kleinen

Volumen sollte ein Übergang zwischen zwei Konfigurationen möglich sein, daher auch der Name Zwei-Niveau-System (Two-Level-System). Die beiden Niveaus sind durch eine Tunnelbarriere der Höhe V und Breite d (vgl. Abb. 9) voneinander getrennt und die Energiedifferenz zwischen den Minima der beiden Potentialtöpfe ist Δ. In jeder der beiden Mulden sind Vibrationsschwingungen (Nullpunktsenergie $\hbar\omega_o \hat{\approx} 10$ K/Coc/) möglich, so daß Übergänge zwischen den Mulden möglich sind. Wenn die beiden Zustände "gut genug" getrennt sind, d.h. die Wellenfunktionen der jeweiligen Elektronenzustände orthogonal sind, so kann das Problem durch eine Austausch-Wechselwirkung, die dem Kondo-Problem ähnlich ist, beschrieben werden/Coc/, und es ergibt sich ein logarithmischer Anstieg bzw. Abfall des Widerstands $\delta\varrho$ für ein TLS pro Volumen.

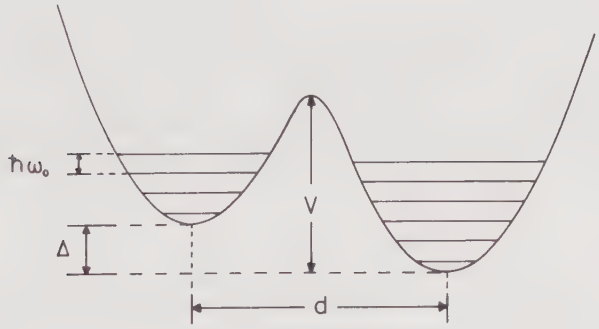


Abb. 9: Veranschaulichung des Potentialverlaufs in Zwei-Niveau-Systemen, in den Atome von der einen Mulde in die andere tunneln können.

$$\delta\varrho \approx \frac{M}{ne^2 \cdot N(E_F) \cdot n} \left(N(E_F) \cdot V_c\right)^3 e^{-2\lambda} \log\left[\frac{T^2 + T_o^2}{(W/k_B)^2}\right]$$

mit M: Masse des tunnelnden Teilchens
$N(E_F)$: elektron. Zustandsdichte bei der Fermienergie
n: Elektronendichte
V_c: Kopplungsmatrixelement zwischen Elektron und TLS
W: Breite des beitragenden Elektronenbandes

$$\lambda = d \cdot \hbar^{-1} \cdot \sqrt{2\,MV}$$

$$T_o = k_B^{-1}\,(\Delta^2 + \Delta_o^2)^{1/2}$$

$$\Delta_o = h\omega_o \exp(-\lambda)$$

Für die gesamte Widerstandsänderung gilt dann:

$$\Delta\varrho = N_o \cdot f \cdot \delta\varrho$$

mit N_o: Gesamtzahl der Atome pro Volumen
f : Anteil der Atome, die als TLS wirken

Für den beobachteten Anstieg in metallischen Gläsern muß das Vorzeichen von V_c negativ sein, d.h. es muß eine attraktive Coulomb-Wechselwirkung vorhanden sein. Für die Parameter T_o und f ergibt sich durch Angleichen an die experimentellen Daten

$$T_o \approx 1\ K \quad \text{und} \quad f \approx 10^{-2}$$

Die durchgezogene Kurve in Abb. 6 ist ein Fit mit T_o=0.6 K und zeigt im Temperaturintervall $0.5\ K < T < 17\ K$ gute Übereinstimmung mit den Meßdaten.

1.3.2 Supraleitende Sprungtemperatur

Die ersten amorphen Supraleiter wurden 1954 von Buckel und Hilsch/Buc/ entdeckt, es handelte sich dabei um einfache Metalle, die im Hochvakuum auf heliumgekühlte Substrate aufgedampft wurden. Dabei stellten sie fest, daß die supraleiten-

den Sprungtemperaturen T_c im amorphen Fall höher lagen als im kristallinen. Sie zeigten damit, daß das Phänomen der Supraleitung nicht an eine periodische Gitterstruktur gebunden ist, und daß T_c von der Anordnung der Gitterbausteine abhängt.

Zur theoretischen Beschreibung der Supraleitung in amorphen Substanzen müssen deshalb die Elektronen- und Phononen-Zustände verallgemeinert werden, denn durch das Fehlen der periodischen Anordnung der Atome können die Elektronen nicht mehr durch Blochfunktionen und die Phononen nicht mehr durch Gitterschwingungen mit definiertem Impuls beschrieben werden. Anderson/And 1/ hat aber gezeigt, daß es für die Theorie ausreichend ist, wenn zu jedem Zustand auch der zeitumgekehrte Zustand existiert. Mit diesen verallgemeinerten Zuständen lassen sich auch weiterhin elektronische und phononische Zustandsdichten, N(E) und F(ω), und ein gemitteltes Elektron-Phonon-Kopplungsmatrixelement $\alpha^2(\omega)$ bestimmen, so daß sich die bereits existierenden Theorien für kristalline Supraleiter auch auf amorphe Verbindungen anwenden lassen.

In der Theorie der stark koppelnden Supraleiter wird die Elektron-Phonon-Kopplung über die Eliashberg-Funktion $\alpha^2(\omega)\cdot F(\omega)$ beschrieben:

$$\lambda = 2 \cdot \int_0^\infty \frac{1}{\omega} \cdot \alpha^2(\omega) \cdot F(\omega) \cdot d\omega$$

McMillan/Mil/ hat gezeigt, daß λ faktorisiert werden kann.

$$\lambda = \frac{N(E_F) \cdot \langle I^2 \rangle}{M \cdot \langle \omega^2 \rangle}$$

wobei $N(E_F)$: elektronische Zustandsdichte an der Fermi-Kante

$\langle I^2 \rangle$: ein über die Fermifläche gemitteltes Matrixelement

M : Ionenmasse

$\langle \omega^2 \rangle$: mittlere quadratische Phononenfrequenz

Als Näherungslösung zur Berechnung der Sprungtemperatur gibt er ausgehend vom Phononenspektrum des Niob folgende Formel an:

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp\left[- \frac{1.04\ (1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right]$$

wobei θ_D : Debye-Temperatur

μ^* : effektive Kopplungskonstante für die abstoßende Coulomb-Wechselwirkung der Leitungselektronen (typischerweise 0.10 ... 0.13)

Varma und Dynes/Var/ geben für Übergangsmetall-Verbindungen an:

$$\frac{\langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle} = W (1 \mp S)$$

wobei W : Breite des d-Bandes

S : Überlapp von atomaren d-Orbitalen zweier benachbarter Atome

Das "+" bzw. "-" Zeichen gibt an, ob die Fermi-Energie E_F in der oberen bzw. unteren Hälfte des d-Bandes liegt. Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich, daß die Elektron-Phonon-Kopplung in Übergangsmetall-Verbindungen nur von der elektronischen Zustandsdichte bei E_F abhängt, sofern die d-Band-Breite konstant bleibt (rigid-band-approximation)

$$\lambda \sim N(E_F)$$

Das bedeutet auch, daß T_c nur von der Lage der Fermi-Energie in der Zustandsdichte abhängen sollte und durch die Anzahl der d-Elektronen variiert werden kann. Dies wurde experimentell von Matthias/Mat/ bestätigt und ist in Abb. 10 dargestellt. T_c zeigt zwei charakteristische Peaks bei Valenzelektronenzahlen $e/a \approx 4.5$ und 6.5. Im Gegensatz dazu zeigt sich für die entsprechenden amorphen Systeme/Col/ nur ein breites Maximum bei $e/a \approx 6.5$. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die Feinstruktur in N(E), die im kristallinen Fall vorhanden ist, im amorphen ausgewaschen wird und so aus den beiden Peaks ein breiter Peak mit einer Schulter entsteht.

Um den Einfluß, den die Glasbildner (B, P, Si, ...) in den amorphen Legierungen auf T_c ausüben, ist in Abb. 11 die Abhängigkeit von T_c von der Bor-Konzentration im metallischen Glas $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{100-x}B_x$ dargestellt/Söl 2/. Mit steigendem x fällt T_c linear von 8.4 K bis auf 4.5 K bei x = 0.35 ab. Eine mögliche Ursache dafür wäre ein Elektronentransfer zwischen den Übergangsmetallen (Mo, Ru) und dem Bor/Joh 1/, der e/a erhöhen könnte und damit T_c absenkt (vgl. Abb. 10).

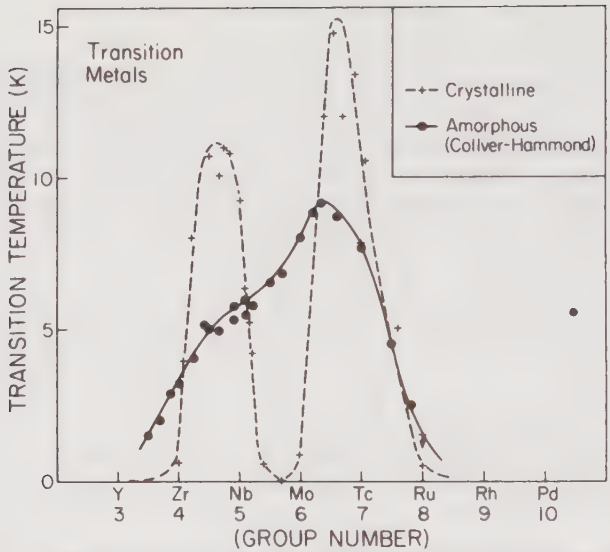


Abb. 10: Abhängigkeit der supraleitenden Sprungtemperatur T_c von der Valenzelektronenzahl e/a in kristallinen und amorphen Übergangsmetall-Legierungen (aus/Joh 1/).

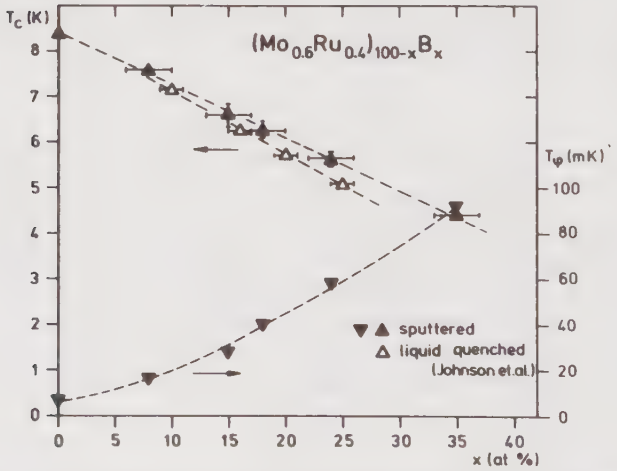


Abb. 11: Abhängigkeit der Sprungtemperatur T_c und der Übergangsbreite T_φ von der Bor-Konzentration in $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{100-x}B_x$ (aus/Söl 2/).

1.3.3 Oberes kritisches Magnetfeld

Zur Berechnung des oberen kritischen Feldes in amorphen Supraleitern wird die Ginzburg-Landau-Theorie (GL)/Gin/ herangezogen. In ihr werden zwei charakteristische Längen eingeführt:

- die Kohärenzlänge ξ_{GL}, die angibt, auf welcher Längenskala sich der supraleitende Ordnungsparameter ändert

$$\xi_{GL}(T) = 0.85(\xi_o l)^{1/2}\,(1-t)^{-1/2} \quad ; \; t = T/T_c$$

  wobei ξ_o die BCS-Kohärenzlänge bei T=0

$$\xi_o = \frac{\hbar v_F}{1.76\,\pi\, k_B\, T_c}$$

  mit v_F: Fermi-Geschwindigkeit, l: die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen (im amorphen Festkörper etwa der interatomare Abstand).

- die Eindringtiefe λ_{GL}, die angibt, auf welcher Längenskala sich das in den Supraleiter eindringende Magnetfeld ändert

$$\lambda_{GL}(T) = 0.615 \cdot \lambda_L \cdot (\xi_o/l)^{1/2}\,(1-t)^{-1/2}$$

  wobei λ_L die London'sche Eindringtiefe bei T = 0 bedeutet /Orl 1/:

$$\lambda_L = \frac{1.23}{e \cdot v_F \cdot \sqrt{\mu_o \cdot N(E_F)}}$$

Im amorphen Supraleiter sind wegen der kurzen mittleren freien Weglänge die Kohärenzlängen klein ($\xi_{GL}(0)$=30-100Å) und die Eindringtiefen groß ($\lambda_{GL}(0)$=5000-10000Å), es handelt sich also um extreme Typ II Supraleiter.

Die Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfeldes wird von Werthamer, Helfand und Hohenberg (WHH)/Wer/ im "dirty limit", d.h. kleiner mittlerer freier Weglänge $l < \xi_o$, mit einer erweiterten GL-Theorie beschrieben. Es ergibt sich in reduzierten Einheiten:

$$\ln t = \Psi(1/2) - \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\lambda_{so}/4}{x}\right)\cdot\Psi\left(1/2 + \frac{y + \lambda_{so}/4 - x}{t}\right)$$

$$- \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\lambda_{so}/4}{x}\right)\cdot\Psi\left(1/2 + \frac{y + \lambda_{so}/4 + x}{t}\right)$$

wobei $t = T/T_c$ (reduzierte Temperatur)

$h = H_{c2}/\left(-\frac{dH_{c2}}{dT}\Big|_{T_c}\cdot T_c\right)$ (reduziertes Magnetfeld)

$y = 2h/\pi^2$

$x = \left[(\lambda_{so}/4)^2 - (\alpha y)^2\right]^{1/2}$

$\Psi(z)$: Digammafunktion /Abr/

α : Maki-Parameter

λ_{so} : Parameter der Spin-Bahn Streuung

In Abb. 12 sind einige h(t) für verschiedene Werte von α und λ_{so} angegeben. Durch den Maki-Parameter α wird eine Absenkung von $H_{c2}(T)$ beschrieben. Mit steigendem Feld H wird die freie Energie der Leitungselektronen mit der Pauli-Spin-Suszeptibilität χ_n im normalleitenden Zustand um

$$\frac{1}{2}\cdot\mu_o\cdot\chi_n\cdot H^2$$

mit $\chi_n = 2\cdot\mu_o\cdot\mu_B^2\cdot N(E_F)$ (μ_B: Bohr'sches Magneton)

abgesenkt. Wenn diese Energiedifferenz gleich der supraleitenden Kondensationsenergie

$$\frac{1}{2}\,N(E_F)\cdot\Delta^2(0)$$

mit $\Delta(0)$: Supraleitende Energielücke bei T = 0

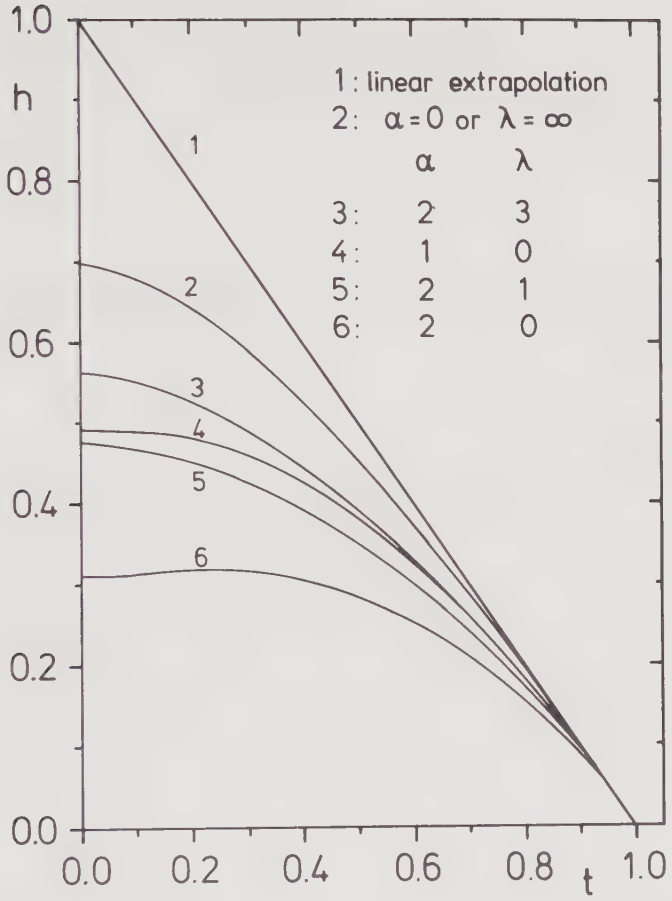


Abb. 12: Reduziertes kritisches Magnetfeld in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur für unterschiedliche Parameter α und λ_{so} aus der WHH-Theorie.

wird, wird die Supraleitung unterdrückt und somit $H_{c2}(T)$ begrenzt. Andererseits bleibt bei der Spin-Bahn-Streuung die Spin-Quantenzahl der Leitungselektronen nicht erhalten, so daß auf diese Weise die normalleitende Spinsuszeptibilität erniedrigt wird und damit $H_{c2}(T)$ ansteigt. Sie wird durch den Parameter

$$\lambda_{so} = 1.18 \; \xi_o \; / \; l_{so}$$

beschrieben, wobei l_{so} die mittlere freie Weglänge für Spin-Bahn-Streuung bedeutet; sie muß immer größer als die freie Weglänge l sein.

Die maximalen h(t)-Kurven werden folglich für $\alpha = 0$ oder $\lambda_{so} = \infty$ erreicht.

Das kritische Magnetfeld von einigen metallischen Gläsern auf Mo-Basis wurde von Tenhover et al./Ten/ gemessen und ist in Abb. 13 dargestellt. Sie zeigen für tiefe Temperaturen ($t \lesssim 0.5$) eine Anomalie, die sich in einem linearen Anstieg des kritischen Feldes mit fallender Temperatur äußert. Dabei werden die maximalen Werte von $H_{c2}(T)$, die von der WHH-Theorie erlaubt sind ($\lambda_{so} = \infty$, $\alpha = 0$), deutlich überschritten. Als Erklärungsmöglichkeit geben Tenhover et al./Ten/ an, daß wegen des hohen spezifischen Widerstandes der metallischen Gläser ($\varrho \gtrsim 130$ $\mu\Omega$cm) Lokalisierungseffekte auftreten, und so die WHH-Theorie nicht mehr anwendbar ist.

Andererseits wurde von Clemens et al./Cle/ an amorphem $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{82}B_{18}$ festgestellt, daß durch Neutronenbestrahlung die oben beschriebene Anomalie zumindest teilweise verschwindet und auch die Übergangsbreiten abnehmen. Sie erklären das damit, daß die Probe vor Bestrahlung inhomogen war und durch die Bestrahlung homogenisiert wurde. Die Größe der Inhomogenitäten sollte größer als die Kohärenzlänge sein ($\xi_{GL}(0) \approx 50$Å), so daß die Probe in Gebiete mit unterschiedlichen Übergangstemperaturen und kritischen Feldern zerfällt. Weiterhin wird

angenommen, daß die Gebiete mit niedrigerem T_c auch eine niedrigere Diffusivität der Leitungselektronen

$$D = \frac{1}{3} v_F l$$

und damit eine höhere Anfangssteigung des kritischen Feldes

$$H'_{c2} = - \frac{dH_{c2}}{dT} \Big|_{T=T_c}$$

besitzen, denn es gilt im "dirty limit" /Orl 1/:

$$H'_{c2} \sim \frac{1}{\xi_0 l\, T_c} \sim \frac{1}{v_F l} \sim \frac{1}{D}$$

Carter et al./Car/ haben die WHH-Theorie phänomenologisch verändert, indem sie eine örtliche Verteilung der Diffusivitäten annehmen. Auf diese Weise ist es möglich, die von Tenhover et al. gefundene Anomalie zu erklären.

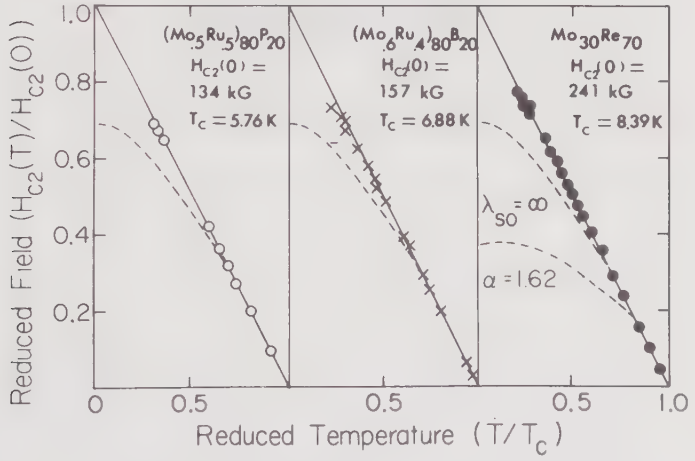


Abb. 13: Oberes kritisches Magnetfeld einiger metallischer Gläser auf Mo-Basis. Auffällig ist der lineare Verlauf bis zu niedrigen reduzierten Temperaturen $t \approx 0.2$ (Tenhover-Anomalie) (aus/Ten/).

2. Granulare Metalle

Unter granularen Metallen versteht man Verbindungen, die aus einem Metall und einem Isolator bestehen. Die Strukturen der Metalle hängen dabei stark von den verwendeten Materialien ab, wie in Abb. 14 gezeigt ist/Deu 1/. So bilden sich in Al-Al_2O_3 unförmige Al-Gebilde, die von einer isolierenden Al_2O_3-Haut umgeben sind, dagegen bilden sich im Fall von Al-Ge wohldefinierte, kugelförmige Al-Gebilde, die in eine homogene Ge-Matrix eingelagert sind. In-Ge zeigt eher eine Zufallsstruktur, bei der keine einzelnen Teilchen mehr erkennbar sind; so sieht man innerhalb von schwarzen Gebieten weiße und umgekehrt, und sogar weiße in schwarzen, die in weißen liegen. Ursprünglich wurden granulare Metalle wegen ihres hohen spezifischen Widerstandes und kleinen Temperaturkoeffizienten zum Bau von elektrischen Widerständen benutzt. In den letzten Jahren stieg das Interesse an ihnen stark an, insbesondere an granularen Metallen, bei denen die Größe der Metallteilchen in der Grössenordnung von 10-1000 Å liegt/Abe/. So wurden der Metall-Isolator Übergang mit seinem kritischen Exponenten/Chu 1, Deu 2/, die Abhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften vom Widerstand/Dyn, Ent, Chu 2, Deu 3, Fil/ und die Eigenschaften kleiner Teilchen untersucht/Kaw, Nov, Müh 1, Müh 2, Gun/.

In granularen Metallen muß man je nach der Konzentration des Isolators zwischen drei Bereichen unterscheiden:

1) Im metallischen Bereich ist die Isolatorkonzentration gering, so daß sich die metallischen Körner berühren und sich Einschlüsse des Isolators bilden, wie in Abb. 15a anhand von Ni-SiO_2 dargestellt ist. Der Hauptunterschied zum reinen Metall liegt in einer drastischen Verkürzung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen. Als Folge steigt der Widerstand an und sein Temperaturkoeffizient sinkt. Im Fall von Supraleitern wird die Kohärenzlänge verkürzt und die Eindringtiefe des Magnetfeldes erhöht, so daß extreme Typ II Supraleiter entstehen.

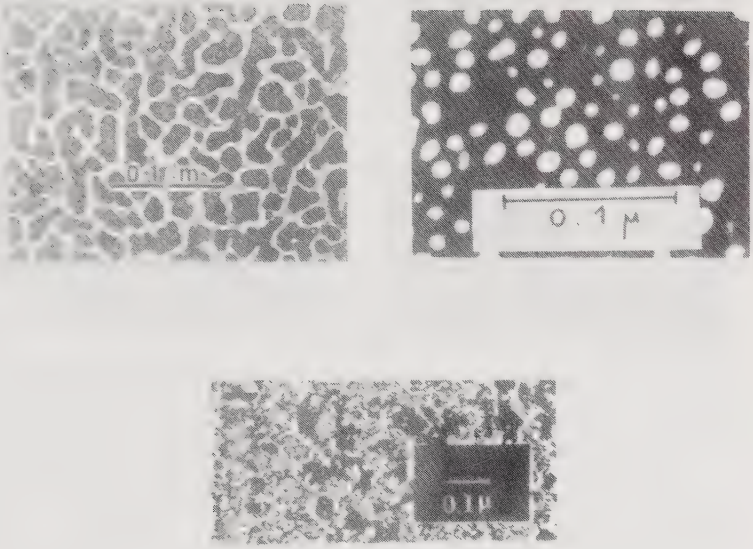


Abb. 14: Beispiele für granulare Metalle (aus/Deu 1/):

links oben : unförmige Al-Gebilde mit Al_2O_3-Haut

rechts oben: Al-Kugeln in Ge-Matrix

unten : In-Zufallsstruktur in Ge-Matrix

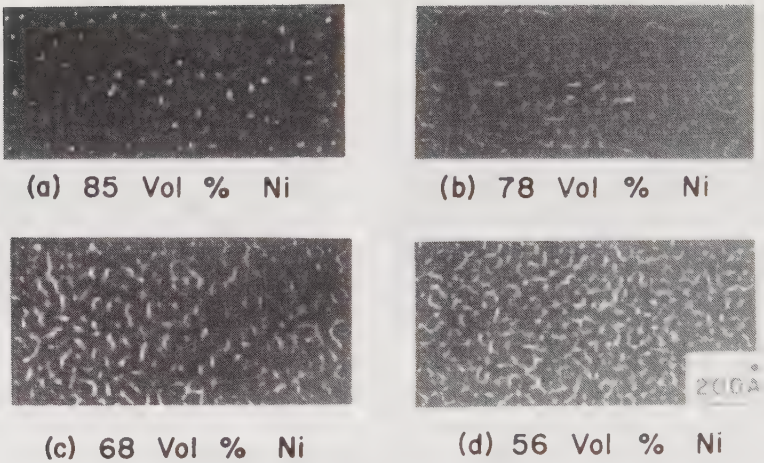


Abb. 15: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Struktur granularer Ni-SiO_2-Filme (Dicke 100 Å) mit unterschiedlicher Ni-Konzentration (aus/Abe/).

2) Im dielektrischen Bereich ist die Konzentration des Metalls so gering, daß sich die Metallteilchen nicht mehr gegenseitig berühren (vgl. Abb. 14 rechts oben) und isoliert voneinander im Dielektrikum eingebettet sind. Die Leitfähigkeit findet durch Elektronentunneln zwischen den Teilchen statt.

3) Im Zwischenbereich nimmt, wie in Abb. 15 gezeigt, mit zunehmender Isolatorkonzentration die Vernetzung der isolierenden Körner zu bis sich Ketten bilden, die metallische Bereiche umschließen. Die Leitfähigkeit wird durch Perkolation entlang des metallischen Netzwerkes beschrieben.

2.1 Präparation

Die meisten granularen Metalle werden in Form von Dünnfilmen durch thermisches Verdampfen oder Sputtern (Kaltkathodenzerstäuben) hergestellt/Per/.

Sehr dünne nichtzusammenhängende Metallfilme werden durch Aufdampfen im Vakuum erzeugt. Dabei wird ausgenützt, daß beim Beginn des Aufwachsens des Dünnfilms inselförmige Strukturen auf dem Substrat entstehen. Beim weiteren Hinzufügen von Metallatomen wachsen zunächst diese Inseln an, überlappen sich schließlich und bilden bei noch weiterem Wachstum einen kontinuierlichen Film. Es handelt sich hierbei also um zwei-dimensionale granulare Strukturen.

Eine weitere Methode, um kleine Metallteilchen zu erzeugen, besteht darin, das Metall in einer Edelgasatmosphäre von 0.5 bis 50 mbar zu verdampfen und auf Substraten, die einige Zentimeter entfernt sind, aufzufangen/Per, Sat/. Bei diesen Drücken ist die mittlere freie Weglänge sehr kurz (ca. 50 μm bei 1 mbar), so daß die Metallatome nach dem Verdampfen durch Stöße mit den Edelgasatomen stark abgekühlt werden und bei nachfolgenden Stößen untereinander Cluster bilden können. Durch die thermische Konvektion werden sich diese Cluster vom Verdampfer wegbewegen und durch Anlagerung weiterer Atome bzw. kleiner Cluster anwachsen, bis die Clusterdichte so gering ist, daß praktisch keine weiteren Kollisionen mehr vorkommen, oder bis sie vom Substrat bzw. der Wand aufgefangen werden. Die Größe der Partikel kann durch die Edelgasatmosphäre stark beeinflusst werden: Wird anstelle eines leichten Edelgases (z.B. Ar) ein schweres (z.B. Xe) verwendet oder wird der Gasdruck bzw. die Dichte der verdampften Atome erhöht, so steigt die Clustergröße. Um die Eigenschaften der einzelnen Partikel untersuchen zu können, müssen die Cluster während oder nach der Präparation mit einer schützenden Schicht (z.B. Oxidhaut, Paraffin, ...) bedeckt werden, damit kein Überlapp zwischen den Clustern auftritt.

Um granulare, supraleitende Filme herzustellen, wird entweder während des Aufdampfens etwas Sauerstoff (ca. 10^{-6}-$5 \cdot 10^{-5}$ mbar) in die Vakuumapparatur eingelassen/Fil/ oder das Metall und der Isolator werden gleichzeitig aufgedampft bzw. gesputtert/Abe, Deu 3/. Bei dieser Methode kann die Granularität leicht durch die Isolatorkonzentration während der Präparation variiert werden (Abb. 15). Die äußere Gestalt der so erzeugten metallischen Partikel hängt sehr stark von der Wahl des Metalls und des Isolators ab, wie aus Abb. 14 ersichtlich wird.

Granulare Bulk-Proben können durch Einlagern von Metallen in poröse Gläser erzeugt werden/Wat 1/. Die porösen Gläser werden aus einem zweiphasigen Alkali-Borsilikatglas erzeugt, indem die borreiche Phase entfernt wird und ein poröser SiO_2-Körper übrig bleibt. Den so entstendenen Körper kann man sich als eine dichte regellose Packung aus SiO_2-Kugeln mit etwa 300 Å Durchmesser vorstellen. Die Größe der Hohlräume kann je nach verwendetem Glas zwischen 20 und 200 Å variiert werden und besitzt eine sehr scharfe Verteilung. In diese Hohlräume können nun durch hohen Druck (ca. 10 kbar) niederschmelzende Metalle gepresst werden. Beim Abkühlen zu tiefen Temperaturen lösen sich wegen des kleineren Ausdehnungskoeffizienten des Glases die Metallteilchen vom Glas und können als fast frei betrachtet werden. Röntgenbeugungsdaten zeigen aber noch eine Kohärenzlänge, die größer als der Partikeldurchmesser ist, so daß angenommen werden muß, daß die Partikel auch bei tiefen Temperaturen in gewissem Maße gekoppelt sein müssen.

2.2 Supraleitende Eigenschaften isolierter, kleiner Teilchen

In der Ginzburg-Landau-Theorie werden Supraleiter in der Nähe von T_c durch das Funktional der freien Energie in Abhängigkeit vom Ordnungsparameter Ψ beschrieben (ohne Magnetfeld) /Müh 1, Tin/:

$$F\{\Psi\} = \int [a\,|\Psi|^2 + \tfrac{1}{2}\,b\,|\Psi|^4 + c\,|\underline{\nabla}\Psi|^2]\,d^3r$$

wobei $a = a'(t-1)$, $a' = \text{const}$

$|\Psi_\infty|^2 = -\frac{a}{b}$; Ordnungsparameter im Inneren des Supraleiters

$\xi_{GL}(T) = \sqrt{\frac{c}{a}}$; supraleitende Kohärenzlänge

Wenn nun alle linearen Ausdehnungen eines Supraleiters kleiner als seine Kohärenzlänge $\xi_{GL}(T)$ sind, so ist der Ordnungsparameter Ψ konstant und der Term mit $|\underline{\nabla}\Psi|^2$ in der freien Energie entfällt.

$$F\{\Psi\} = \Omega\,[\,a\,|\Psi|^2 + \tfrac{1}{2}\,b\,|\Psi|^4\,]$$

Dabei bedeutet Ω das Volumen des supraleitenden Partikels. Zusätzlich wird mit abnehmendem Volumen auch die Anzahl der Elektronen abnehmen und aus der quasikontinuierlichen Zustandsdichte werden diskrete Energieniveaus mit einem mittleren Abstand δ zwischen den Niveaus. Dies geht über den Parameter

$$\bar{\delta} = \delta / k_B T_c = \frac{1}{N(E_F)\cdot \Omega \cdot k_B T_c}$$

in die Theorie für kleine supraleitende Partikel ein. Mühlschlegel et al./Müh 1/ haben damit die spezifische Wärme und den Ordnungsparameter in Abhängigkeit von Temperatur und Partikelgröße bestimmt; sie sind in Abb. 16 und 17 dargestellt. In der spezifischen Wärme ist zur besseren Übersicht noch ein normalleitender Anteil von

$$c_N = \gamma \cdot T\ ,$$

der auf $c_N(T_c)$ normiert ist, dazuaddiert. Für $\bar{\delta} = 0$ ergibt sich das normale BCS-Verhalten ($c/c_N = 1.43$ bei T_c). Mit abnehmender Partikelgröße steigt $\bar{\delta}$ an und der Sprung in der spezifischen Wärme verliert an Höhe und wird unschärfer.

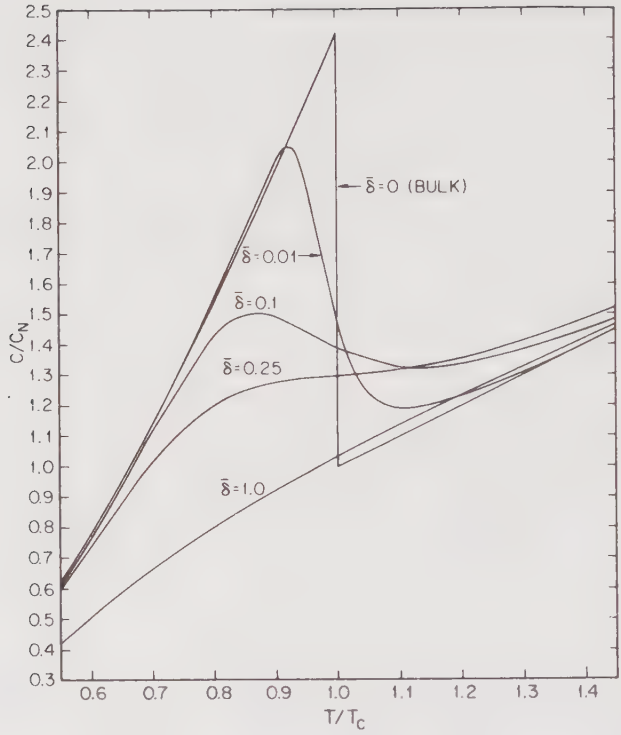


Abb. 16: Normierte spezifische Wärme in der Nähe der supraleitenden Sprungtemperatur für unterschiedliche Teilchengrößen (aus/Müh 1/).

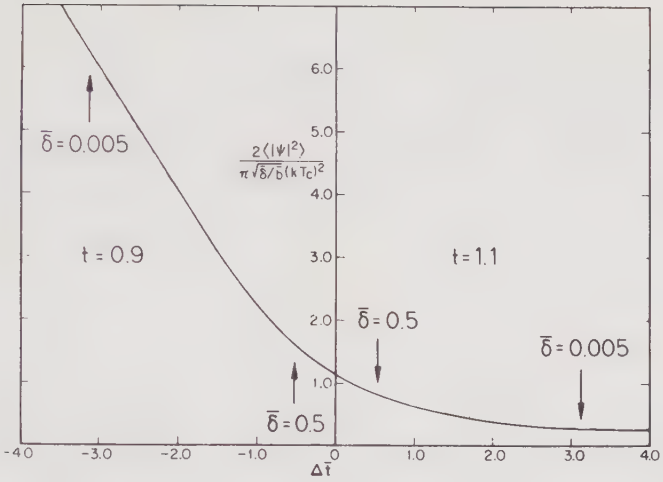


Abb. 17: Abhängigkeit des mittleren Ordnungsparameters $\langle|\Psi|^2\rangle$ von $\Delta\bar{t} = 2.17\cdot(t-1)\cdot\bar{\delta}^{-1/2}$ (aus /Müh 1/). Durch Pfeile ist der Ordnungsparameter jeweils 10 % unterhalb und oberhalb T_c für zwei unterschiedliche Teilchengrößen angegeben.

Für $\bar{\delta}$ = 1 ist kein supraleitender Übergang mehr zu erkennen. Die dazugehörigen Partikelgrößen, z.B. für Aluminium mit T_c = 1.2 K und $N(E_F)$ = 0.29 Zustände/(atom eV spin), sind für $\bar{\delta}$ = 0.001 $L = \Omega^{1/3} \approx 800$ Å und für $\bar{\delta}$ = 1 $L \approx 80$ Å. Wie aus Abb. 17 zu sehen ist, sind auch die supraleitenden Fluktuationen für kleine Teilchengrößen viel stärker ausgeprägt. So ändert sich die Cooper-Paar-Dichte für $\bar{\delta}$ = 0.5 nur geringfügig bei einer Temperaturänderung von t = 0.9 auf t = 1.1, dagegen nimmt sie für $\bar{\delta}$ = 0.005 schon um etwa einen Faktor von 20 ab.

Über den Absolutwert der Sprungtemperatur lassen sich aber mit der Ginzburg-Landau-Theorie keine Aussagen machen. Experimentell hat Watson/Wat 2/ für Indium und Thallium in porösem Glas gefunden, daß T_c mit abnehmender Partikelgröße ansteigt, wohingegen er für Blei einen leichten Abfall beobachtet hat. Er interpretiert dies durch eine Veränderung des Phononenspektrums $F(\omega)$ durch zusäzliche niederfrequente Oberflächenphononen. Mit abnehmender Teilchengröße nimmt ihr Anteil an $F(\omega)$ zu, wodurch sich auch die Elektron-Phonon-Kopplung λ verändert.

$$\lambda = 2 \int \frac{1}{\omega} \cdot \alpha^2(\omega) \cdot F(\omega) \cdot d\omega$$

Im Fall von Indium und Thallium wird λ durch den Beitrag der Oberflächenphononen erhöht, so daß damit der T_c-Anstieg erklärt werden kann; für Blei würde sich nach diesem Modell allerdings auch ein Anstieg ergeben, der nicht beobachtet wurde. Watson schließt daraus, daß das Elektron-Phonon-Kopplungsmatrixelement $\alpha^2(\omega)$ im Fall von Blei an der Oberfläche kleiner ist als im Inneren und somit den Anstieg von $F(\omega)$ bei kleinen Frequenzen kompensiert.

Messungen der spezifischen Wärme $c(T)$ an Blei-Partikeln mit 22 Å und 37 Å Durchmesser zeigen/Nov 1/, daß der Gitteranteil in $c(T)$ gegenüber dem von massiven Blei-Proben mit abnehmender Teilchengröße stark ansteigt, wodurch die Existenz zusätzlicher niederfrequenter (Oberflächen-)Phononen bestätigt wird. Allerdings verschwindet diese Zunahme bei tiefen Temperaturen ($T \lesssim 2$ K), was als Einfluß der Teilchengröße auf das Phononenspektrum gedeutet wird/Nov 2/. Der kleinste mögliche Wellenvektor q_{min} für eine Kugel mit Durchmesser d ist

$$q_{min} = \pi / d$$

woraus eine "Abschneide"-Temperatur θ_c abgeschätzt werden kann, ab der die Kontinuumsapproximation gültig ist.

$$\theta_c \approx \frac{1}{k_B} \hbar \cdot v \cdot q_{min}$$

wobei: v: Ausbreitungsgeschwindigkeit der Phononen

Die Phononenmoden unterhalb θ_c tragen also nicht mehr zu $F(\omega)$ bei, wodurch dann die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen erniedrigt wird.

Neben der Sprungtemperatur ändert sich auch das kritische Magnetfeld $H_{c2}(T)$ kleiner Teilchen, wenn ihre Größe abnimmt. Zur Bestimmung von $H_{c2}(T)$ geht man von der Ginzburg-Landau-Gleichung/Deu 3/ aus, wobei der kubische Term $|\Psi|^3$ vernachlässigt werden kann, da in der Nähe des kritischen Feldes der supraleitende Ordnungsparameter $|\Psi|$ klein ist. Außerdem kann deshalb auch für das Vektorpotential $\underline{A}$ im Inneren des Teilchens der Wert von außen angesetzt werden.

$$\alpha |\Psi| - \frac{\hbar}{2m} \underline{\nabla}^2 |\Psi| + \frac{1}{2m} \left[\hbar \underline{\nabla} \phi - 2e\underline{A} \right]^2 |\Psi| = 0$$

mit $\alpha = - \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \xi_{GL}^{-2}(T)$

$\Psi = |\Psi| \cdot e^{i\phi}$

$\underline{A} = \mu_o H y \underline{e}_z$, d.h. $\underline{H} = H\underline{e}_y$ das Magnetfeld weist in y-Richtung

Diese Gleichung vereinfacht sich, wenn für die Teilchen Kugeln mit Radius $R < \xi_{GL}(T)$ angenommen werden. Der zweite Term entfällt, da $|\Psi|$ innerhalb der Kugel nahezu konstant ist, und der dritte Term kann geschrieben werden als/Deu 3/:

$$\left[\hbar \underline{\nabla} \phi - 2e\underline{A} \right]^2 \simeq (2e)^2 (\mu_o H)^2 \frac{3}{5} R^2$$

Durch Einsetzen in die GL-Gleichung ergibt sich dann für das kritische Magnetfeld

$$\mu_o H_{c2}(T) = \frac{\hbar}{2e}\sqrt{\frac{5}{3}}\,\frac{1}{R\cdot\xi_{GL}(T)} \quad ,$$

d.h. das kritische Feld steigt mit kleiner werdender Teilchengröße an und die Temperaturabhängigkeit wird durch

$$H_{c2}(T) \sim \xi_{GL}^{-1}(T) \sim (1-t)^{1/2}$$

beschrieben; die Anfangssteigung H'_{c2} für kleine Teilchen divergiert also im Gegensatz zu der von "Bulk"-Proben, bei denen $H_{c2}(T)$ bei T_c linear ansteigt ($H_{c2} \sim (1-t)$).

2.3 Supraleitende Eigenschaften gekoppelter kleiner Teilchen

Das am ausführlichsten untersuchte System ist granulares Aluminium, bei dem die Al-Teilchen in einer isolierenden, amorphen Al_2O_3-Matrix eingebettet sind/Chu, Deu, Pet, Ted, Tow, Ent/. Die Al-Partikel haben eine typische Größe von 30 bis 150 A, und bei einem Anteil von etwa 40 % Al und 60 % Al_2O_3 findet der Metall-Isolator-Übergang statt/Fil/.

Um die supraleitenden Eigenschaften granularer Metalle zu bestimmen, wird davon ausgegangen, daß die Metallteilchen über Josephson-Kontakte miteinander wechselwirken und gekoppelt werden, sobald die Josephson-Energie größer als die thermische Energie ist/Deu 4/:

$$\frac{1}{4}\pi\,\frac{\hbar}{e^2}\,\frac{1}{R_n}\,\Delta(T)\,\tanh\frac{\Delta(T)}{2k_BT} > k_BT$$

wobei R_n : normalleitender Widerstand des Josephson-Kontakts

$\Delta(T)$: supraleitende Energielücke des einzelnen Teilchens

In vielen Fällen ist die Größenverteilung der Teilchen sehr scharf, so daß alle Teilchen die gleiche Sprungtemperatur besitzen und damit auch das gleiche $\Delta(T)$. Damit folgt, daß der supraleitende Übergang in solchen Systemen durch die Verteilung der Tunnelwiderstände R_n beschrieben wird. Mit sinkender Temperatur nimmt die Zahl der gekoppelten Partikel zu, bis schließlich ein durchgehendes supraleitendes Netzwerk gebildet ist und der elektrische Widerstand verschwindet ($T=T_c^e$). Bei dieser Temperatur ist die Anzahl der gekoppelten Partikel verglichen mit der Gesamtzahl aber noch verschwindend gering, so daß in der spezifischen Wärme außer dem Beitrag der einzelnen Teilchen noch kein Beitrag zu sehen ist. Wird die Temperatur weiter abgesenkt, so nimmt die Zahl der Teilchen im supraleitenden Netzwerk zu und es entsteht eine Anomalie in der spezifischen Wärme, die vergleichbar ist mit der von "Bulk"-Supraleitern. Deutscher et al./Deu 4/ haben für die Tunnelwiderstände R_n eine Normalverteilung, deren Breite proportional zum Mittelwert ist, angenommen und daraus die spezifische Wärme für 30 Å große Al-Teilchen berechnet. In Abb. 18 und 19 sind die gemessene/Fil/ und berechnete/Deu 4/ elektronische spezifische Wärme normiert auf den normalleitenden Anteil und der Verlauf des elektrischen Widerstands aufgetragen. Mit steigendem spezifischen Widerstand ϱ_n wird die Anomalie in c(T) verbreitert und zu tieferen Temperaturen hin verschoben und der Unterschied zwischen den aus der spezifischen Wärme und dem elektrischen Widerstand ermittelten Sprungtemperaturen wächst an. Die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Kurven ist sehr gut, wie ein Vergleich von Abb. 18 und 19 zeigt. Für $\varrho_n = 10.000\ \mu\Omega$cm ist keine Anomalie mehr zu erkennen und der Kurvenverlauf ähnelt dem für einzelne, isolierte Teilchen (vgl. Abb. 16) mit $\bar{\delta} > 1$, was nach einer Abschätzung aus Abschnitt B2.2 für Al-Partikel mit 30 Å Durchmesser gerechtfertigt ist. Die Sprungtemperatur T_c^e, bei der der elektrische Widerstand verschwindet, ist für $100\ \mu\Omega$cm $\leq \varrho_n \leq 3000\ \mu\Omega$cm nahezu konstant bei etwa 2.4 K und fällt dann mit steigendem ϱ_n ab, wie aus Abb. 19 und 20 zu ersehen ist.

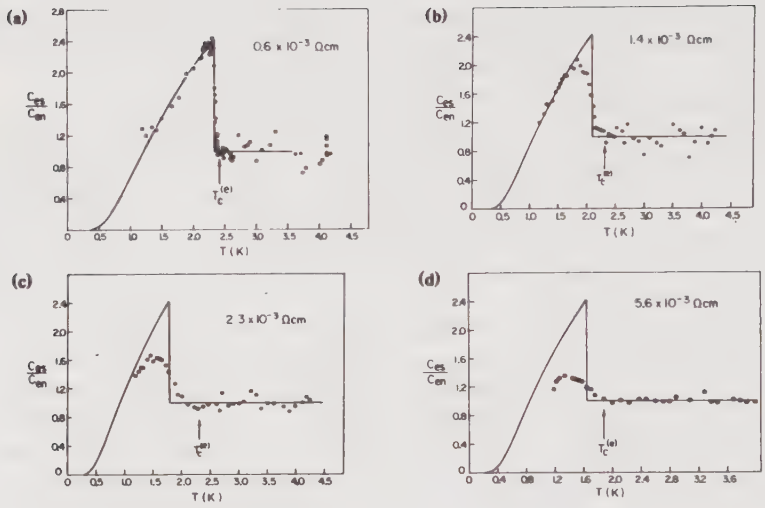


Abb. 18: Gemessene normierte spezifische Wärme von granularem Al-Al_2O_3 mit einer Partikelgröße von etwa 30 Å. Der angegebene Widerstand ist ein Maß für die Isolatorkonzentration. Die durchgezogene Kurve gibt den nach der BCS-Theorie erwarteten Verlauf wider (aus/Fil/).

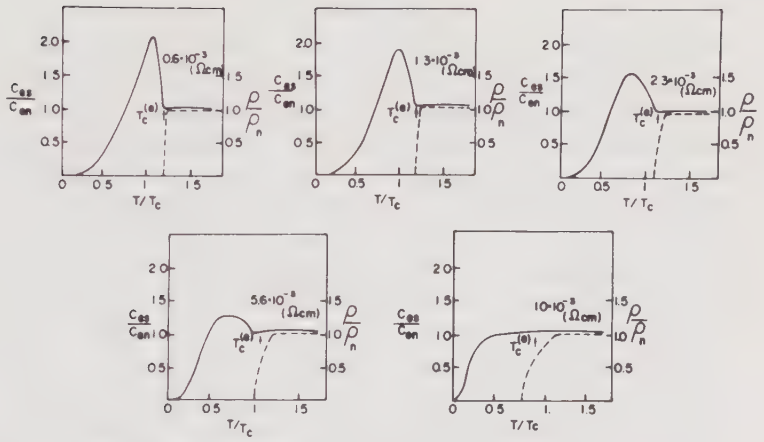


Abb. 19: Berechneter supraleitender Phasenübergang der normierten spezifischen Wärme und des elektrischen Widerstands für granulares Al-Al_2O_3 mit 30 Å Partikelgröße (aus/Deu 4/).

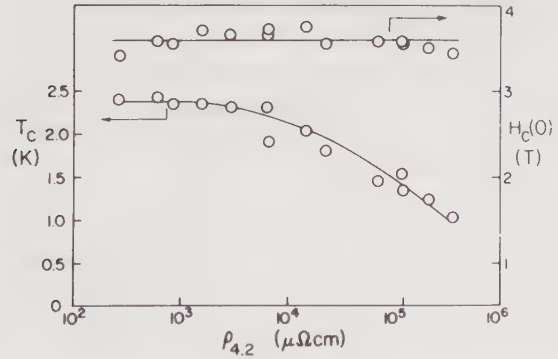


Abb. 20: Abhängigkeit der supraleitenden Sprungtemperatur und des auf T=0 extrapolierten kritischen Feldes vom spezifischen Widerstand in granularen Al-Al_2O_3-Filmen mit 30 Å-Partikeln (aus/Chu 2/).

Der höhere Wert der Sprungtemperatur verglichen mit dem von massivem Aluminium (T_c = 1.2 K) ist nach Chui et al./Chu 2/ allein durch die Partikelgröße von 30 Å bedingt. Der Abfall von T_c mit steigendem Widerstand rührt von einer Entkopplung der Al-Körner her, so daß die Supraleitung durch Fluktuationen unterdrückt wird. In Abb. 20 ist auch die Abhängigkeit des auf T=0 extrapolierten kritischen Feldes $H_c(0)$ dargestellt: Es ist unabhängig vom spezifischen Widerstand, d.h. von der Kopplung der Teilchen untereinander, und ist deshalb das kritische Feld eines einzelnen Korns mit 30 Å Durchmesser. Bestärkt wird dies durch kritische Feld-Messungen von Deutscher et al./Deu 3/ an granularem Al-Ge, die zeigen, daß der Verlauf von $H_{c2}(T)$ in zwei Bereiche eingeteilt werden muß, die bei $\varrho \approx 70\ \mu\Omega$cm ineinander übergehen, wie in Abb. 21 dargestellt. Für kleine spezifische Widerstände ist die Kopplung zwischen den Körnern stark und $H_{c2}(T)$ ist das kritische Feld von "Bulk"-Supraleitern im "dirty limit" (WHH-Theorie). Nimmt die Kopplung ab, das geschieht entweder durch Erhöhung des spezifischen Widerstands oder des angelegten Magnetfelds, so wird $H_{c2}(T)$ das kritische Feld eines einzelnen Korns (vgl. Abschnitt B2.2). Beim Übergang vom 3-dimensionalen auf aus quasi 0-dimensionale Verhalten der einzelnen Teilchen steigt $H_{c2}(T)$ bedingt durch die kleine Ausdehnung $L < \xi_{GL}$ des Teilchens stark an. Nimmt der Widerstand weiter zu, so sind am $H_{c2}(T)$-Verlauf keine weiteren Änderungen mehr festzustellen.

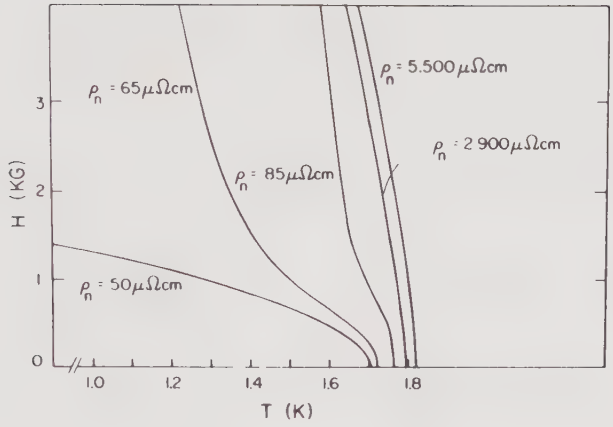


Abb. 21: Oberes kritisches Magnetfeld von granularen Al-Ge-Filmen. Als Maß für die Isolatorkonzentration ist der spezifische Widerstand angegeben (aus/Deu 1/).

C. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Probenherstellung

Die Proben, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, wurden durch dc-Sputtern (Kaltkathodenzerstäubung) in einer Ultra-Hoch-Vakuum-Anlage (Abb. 22), die von Hertel/Her/ und Söldner/Söl 2/ näher beschrieben wird, hergestellt. Nach Einbau des Sputtertargets wurde die Anlage für 1-2 Tage bei 120°C ausgeheizt und nach jedem Substratwechsel wurde für mindestens 18 Stunden mit einer Turbomolekularpumpe in Verbindung mit einem Titansublimator gepumpt, so daß Restgasdrücke von typischerweise $2 \cdot 10^{-9}$ bis $2 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht wurden. Das Sputtertarget besteht aus einem stöchiometrischen Gemisch der pulverförmigen Elemente Mo, Ru und B (Fa. Ventron, metallische Reinheit: Mo: 99.95 %, Ru: 99.9 %, B: 99.7 %), das auf eine dünn mit elektrisch leitendem Epoxy-Kleber (E-Solder 3025, ACME) bestrichene Aluminium-Scheibe (Ø 3 cm) gepreßt wird, die dann mit demselben Kleber auf der wassergekühlten Kathode befestigt wird. Bevor der erste Film von einem frisch eingebauten Sputtertarget hergestellt wurde, wurde für 1 bis 2 Stunden vorgesputtert, um die anfänglich unterschiedlichen Sputterraten der einzelnen Elemente auszugleichen. Als Substrate dienten 16x10x0.5 mm^3 polierte Saphirplättchen, die durch eine V2A-Maske an den stickstoffkalten Substrathalter gepreßt wurden. Es wurden zwei verschiedene Masken gewählt: Die Filme 39A/B bis 73A/B besitzen eine Geometrie, die in Abb. 23 a dargestellt ist, dagegen sind im Fall von 77A/B bis 99A/B die gesamten Saphirplättchen besputtert worden und nachträglich wurde die Geometrie für die Vierpunktmessung mit der Ecke eines anderen Saphirplättchens geritzt (Abb. 23 b).

Als Sputtergas wurde hochreines Argon (99.9999 %) bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar bis $3 \cdot 10^{-1}$ mbar verwendet. Bei den Filmen 77A/B bis 83A/B fand der Sputterprozeß im abgeschlossenen Volumen statt, wohingegen die übrigen Proben im Durchflußbetrieb hergestellt wurden. Hierzu wurde der Gasfluß mit einem

Dosierventil geregelt und die Pumpleistung der Turbopumpe gedrosselt. Für die Filme 39A/B bis 73A/B war der Titansublimator während des Sputterns wassergekühlt, für die übrigen Filme wurde er mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Vor jedem Sputtern wurde eine frische Titanschicht aufgedampft, um während der Präparation den Restgasdruck möglichst niedrig zu halten.

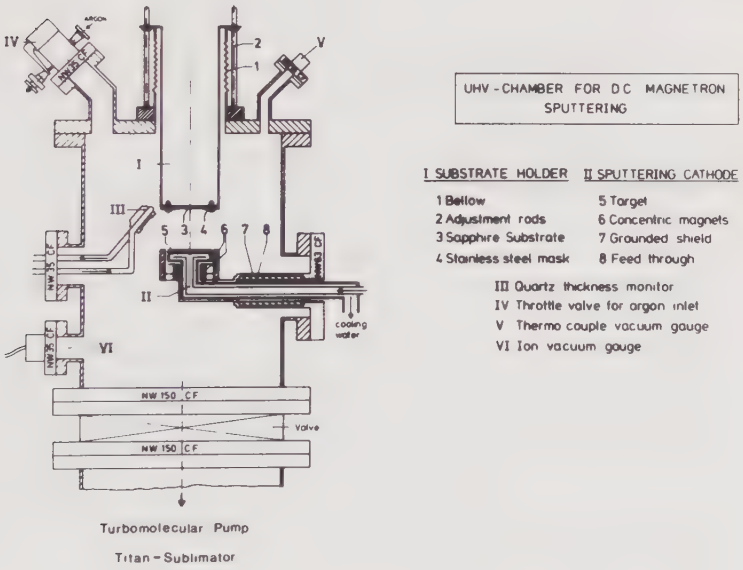


Abb. 22: Schematische Darstellung der UHV-Sputterapparatur. Zur Herstellung der Cluster-Filme wurde auf die Magneten an der Kathode verzichtet (aus/Söl 2/).

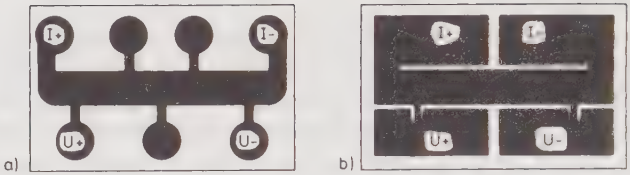


Abb. 23: Geometrie der verwendeten Dünnfilme (U+, U- und I+, I- geben die Spannungs- bzw. Stromkontakte an)
a) mit Maske hergestellte Filme
b) geritzte Filme

Gesputtert wurde im Gleichspannungsbetrieb mit einer Sputterkathode ohne Magnet, damit einerseits die Sputterrate überall auf dem Target annähernd gleich groß ist und andererseits keine lateralen Dichtegradienten der gesputterten Atome auftreten. Die negative Spannung an der Kathode lag je nach Argondruck zwischen 1 kV und 4 kV, wobei der Strom der Entladung auf 10 mA beschränkt war. Auf diese Weise ergaben sich Sputterraten von 10 bis 120 Å/min. Die Schichtdicke wurde mit einem Schichtdickenmonitor, der neben dem Substrathalter angebracht war, bestimmt und betrug für die meisten Filme etwa 1000 Å.

1.1 Homogene Filme

Homogene, amorphe $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Filme werden durch Sputtern bei niedrigen Argondrücken (p_{Ar} = 2.0 ... 2.5·10^{-2} mbar) und hohen Spannungen (U = 4 kV) erzeugt. Die energiereichen Argon-Ionen schlagen aus dem Target einzelne Atome oder sehr kleine Cluster heraus, die dann wegen der großen mittleren freien Weglänge, die in der Größenordnung vom Abstand Target-Substrat liegt, nur wenige Stöße mit den Argon-Atomen des Sputtergases bzw. untereinander machen. Größere Cluster von

Mo-Ru-B können sich wegen der hohen Energie der abgesputterten Atome bzw. Bruchstücke von einigen eV nicht bilden, da diese Energie viel größer als die Bindungsenergie in Clustern von einigen 50 meV wäre. So schlagen sich die abgesputterten Atome einzeln auf den stickstoffgekühlten Saphirplättchen nieder und bilden einen dichten, homogenen, amorphen Film mit den Eigenschaften, wie sie bei Söldner/Söl 3/ beschrieben wurden. Außerdem zeigt sich, daß die homogenen Filme scharfe Ränder aufweisen, was darauf schließen läßt, daß die Flugbahn der abgesputterten Teilchen zwischen Target und Substrat geradlinig verläuft.

Die chemische Nahordnung der Atome in den homogenen Filmen und den aus der Schmelze abgeschreckten Bändern ist sehr ähnlich, wie aus dem Vergleich von Röntgenbeugung und den supraleitenden und elektronischen Transporteigenschaften hervorgeht/Söl 2, Joh 2/.

1.2 Clusterfilme

Wird der Argondruck erhöht (bis auf maximal $3 \cdot 10^{-1}$ mbar), so nimmt die anliegende Spannung und die Sputterrate drastisch ab. Durch den höheren Druck nimmt die mittlere freie Weglänge ab und die abgesputterten Teilchen werden durch die Stöße mit den Argonatomen thermalisiert. Auf diese Weise wird es energetisch möglich, daß abgesputterte Atome bzw. Cluster nach einer Kollision zusammenbleiben und so die Cluster auf dem Weg vom Target zum Substrat wachsen, wie in Abb. 24 dargestellt. Mit steigendem Druck nimmt die Anzahl der Stöße zu und damit auch die Größe der Cluster. Die innere Energie der Cluster ist allerdings sehr hoch, da die Energie der thermalisierten Atome gerade so niedrig ist, daß sich Cluster bilden können, so daß man die Cluster als Flüssigkeitstropfen betrachten kann.

Abb. 24: Herstellung der Clusterfilme: Auf dem Weg vom Target zum Substrat wachsen die Cluster je nach dem verwendeten Argondruck an und kondensieren auf den Saphir-Substraten.

Der Vorgang der Kondensation auf den Saphirplättchen kann dann mit dem Abschrecken aus der Schmelze zur Erzeugung metallischer Gläser in Form von Bändern verglichen werden und die chemische Nahordnung in den Clustern sollte vergleichbar mit der in den Bändern bzw. in den homogenen Filmen sein. Bei der Kondensation bleiben die Cluster erhalten, wie später anhand von Röntgen - Kleinwinkelstreuung gezeigt werden wird, und bilden einen Film, in dem sich die Cluster gegenseitig berühren bzw. teilweise durchdringen. Die Cluster sind zigarren- bzw. stäbchen-förmig, wobei die Stäbchenachse senkrecht zur Substratoberfläche steht. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, daß der Teil der kugelförmigen flüssigen Cluster, der als erster das Substrat berührt, sofort erstarrt und der übrige flüssige Rest des Clusters sich durch die Oberflächenspannung bedingt zu einer kleineren Kugel zusammenzieht. Auf diese Weise wandert die Erstarrungsfront von der Substratoberfläche aus durch den Cluster, der während der Erstarrung ständig zusammenschrumpft und der Erstarrungsfront ausweicht, so daß schließlich stäbchenförmige Gebilde entstehen. Diese Filme werden künftig als "Clusterfilme" bezeichnet.

Die Clusterfilme weisen sehr unscharfe Ränder auf, weil wegen der häufigen Stöße der Cluster mit den Argonatomen die Cluster in alle Richtungen diffundieren und wegen der Dicke der Maske (ca. 0.5 mm) Abschattungseffekte auftreten. Aus diesem Grund wurden bei den Filmen 77A/B bis 99A/B die gesamten Saphirplättchen besputtert und nachträglich die Vierpunktgeometrie eingeritzt, so daß die Dicke des Films über die Länge und Breite des Films konstant ist. Weiterhin änderte sich die Filmdicke mit dem Argondruck, weil sich das Verhältnis der Cluster, die den Schichtdickenmonitor bzw. das Substrat treffen, verändert. Mit steigendem Argondruck wird deshalb die Filmdicke abnehmen, obwohl die vom Monitor angezeigte Dicke konstant bleibt. Für einige Filme wurde deshalb die Filmdicke durch Rückstreuung mit 20 MeV Sauerstoff-Ionen bestimmt.

2. Probencharakterisierung

2.1 Bestimmung der Clustergröße mittels Röntgen-Kleinwinkelstreuung

Mit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung lassen sich Aussagen über die Größe und die Form von kleinen Partikeln machen. Die gestreute Röntgenintensität ist über eine Fourier-Transformation mit der Ladungsdichte $\varrho(\underline{r})$ in einem Körper mit Volumen V verknüpft über

$$I(\underline{k}) \sim \frac{1}{V^2} \left| \int_V \varrho(\underline{r})\, e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}\, d^3r \right|^2$$

wobei $\underline{k}$ der Impulsübertrag zwischen ein- und auslaufendem Photon bedeutet.

$$|\underline{k}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$$

mit λ : Wellenlänge des Photons
θ : halber Streuwinkel

Die Intensität zeigt Maxima, wenn die gestreuten Wellen in Phase sind, d.h. wenn entweder $\underline{k}$ ein reziproker Gittervektor (Bragg'sche Reflektion) oder $\underline{k}=0$ ist. Im zweiten Fall fällt das Maximum mit dem Primärstrahl zusammen und kann deshalb nicht beobachtet werden. Nimmt nun aber die Größe der streuenden Teilchen ab, so steigt die Breite des Maximums bei $\underline{k}=0$ an. Wird nun der Primärstrahl durch einen Primärstrahlfänger ausgeblendet, so können aus den "Ausläufern" des zentralen Maximum Schlüsse über die Größe und Gestalt der Partikel gezogen werden. Nimmt man beispielsweise kugelförmige Teilchen mit Radius a und konstanter Ladungsdichte ϱ_o an, so ergibt sich für die Intensität

$$I(k) \sim \frac{\varrho_o^2}{V^2} \left| \int_0^a \int_0^2 \int_{-1}^{+1} r^2 e^{i\cdot kr\cdot\cos\vartheta}\, dr\, d\varphi\, d\cos\vartheta \right|^2$$

$$= \frac{\varrho_o^2}{V^2} \left| \frac{4\pi}{k^3} \left[\sin(ka) - (ka) \cos(ka) \right] \right|^2$$

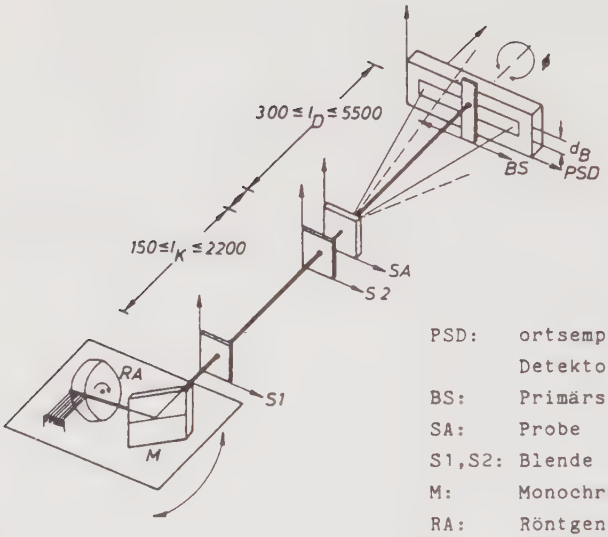
$$\approx \varrho_o^2 \left(1 - \frac{(ka)^2}{10} + \ldots\right)^2 \qquad (\text{für } ka \ll 1)$$

$$\approx \varrho_o^2 \left(1 - \frac{1}{5} (ka)^2 + \ldots\right)$$

sie fällt also parabolisch mit steigendem Streuwinkel ab. Für einen Radius von a=100 Å ergibt sich beispielsweise, daß die Intensität für k=0.022 $Å^{-1}$ ($\triangleq 2\theta = 0.14^o$ für MoK_α) auf den halben Wert abgefallen ist, d.h. in einem Abstand von l_D=1 m von der Probe wird der Röntgenstrahl um 2.5 mm abgelenkt.

In Abb. 25 ist die Kleinwinkelstreuanlage der Universität München/Dir, Wal/, an der einige der Clusterfilme untersucht wurden, dargestellt. Die MoK_α -Röntgenstrahlung (λ=0.709 Å) wird in einem Drehanoden-Generator erzeugt und anschließend monochromatisiert. In einem Blendensystem, das aus zwei Lochblenden mit Lochdurchmesser von 0.5 bis 1.5 mm besteht, wird die Strahlung kollimiert und trifft anschließend auf die Probe. Der Nachweis erfolgt über ein ortsauflösendes Proportionalzählrohr, das um die Strahlachse gedreht werden kann.

Die Anlage in Kyoto, Japan/Osa 1/, mit der die ersten Clusterfilme untersucht werden, unterscheidet sich nur durch schlitzförmige Blenden von der oben beschriebenen. Dadurch ergeben sich höhere Intensitäten, aber auch die Schwierigkeit, die gemessene Intensität in die für eine punktförmige Quelle umzurechnen/Osa 2/.



PSD: ortsempfindlicher Detektor
BS: Primärstrahlfänger
SA: Probe
S1,S2: Blende 1 und 2
M: Monochromator
RA: Röntgengenerator

Abb. 25: Schematischer Aufbau der Kleinwinkelstreuanlage an der LMU München (Längen in mm) (aus/Dir/).

2.2 Dickenbestimmung mittels Rutherford-Rückstreuung

Mit der Methode der elastischen Rutherford-Rückstreuung lassen sich die chemische Zusammensetzung und über den Energieverlust der Projektile die Dicke von Dünnfilmen bestimmen/Bre, Mül, Nöl/. Im Fall von $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$ lassen sich über die Stöchiometrie kaum Aussagen treffen, da einerseits Mo und Ru gemeinsame Isotope besitzen und deshalb nicht aufgelöst werden können und andererseits das Bor zu leicht ist, denn in der Rückstreuung lassen sich nur Elemente, die schwerer als das Projektil (in diesem Fall ^{16}O) sind, nachweisen. Söldner /Söl 2/ hat mittels Rückstoß-Spektroskopie die Bor-Konzentration eines $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{100-x}B_x$ Dünnfilms untersucht, der aus einem Sputtertarget mit 20 at.% Bor hergestellt wurde, und festgestellt, daß der tatsächliche Bor-Gehalt mit 16 ∓ 2 at % etwas geringer war. Im Folgenden wird in dieser Arbeit als Zusammensetzung der Dünnfilme allerdings immer die Zusammensetzung des Targets von $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$ angegeben.

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgt über den Energieverlust des Projektils in der Probe, d.h. aus dem δ-förmigen Peak für eine Monolage von streuenden Atomen wird ein Kasten, dessen Breite proportional zur Dicke der Probe ist. Im Fall von $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$ ist wegen der vielen Mo- und Ru-Isotope nur ein breiter Peak ohne scharfe Kanten zu beobachten, wie in Abb. 26 dargestellt. Die aus der Breite dieses Peaks ermittelten Dicken sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Mit zunehmendem Argondruck steigt die Masse des Films (Dicke bei konstanter Dichte) zunächst an und fällt dann bei höheren Drücken wieder ab, obwohl alle Filme so hergestellt wurden, daß am Schichtdickenmonitor die gleiche Masse deponiert wurde. Dies erklärt sich daraus, daß die Winkelverteilung der gesputterten Atome bzw. diffundierenden Cluster stark vom Argondruck abhängt.

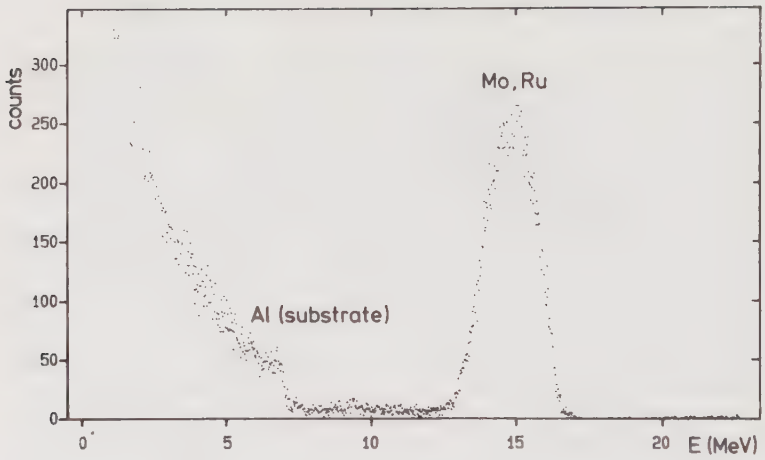


Abb. 26: Rückstreuspektrum eines $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Clusterfilms (Tilt: 70^{o}; Detektor: 172^{o}).

Probe	89A	84A	91A	79A	93A	93B	95A
$P_{Ar}(10^{-2}$ mbar)	2.3	3.2	4.2	8.0	8.0	8.0	23
Dicke (Å)	850	1100	1500	1650	1600	1400	1000

Tab. 1: Aus der Rückstreuung gewonnene Schichtdicken für einige Clusterfilme, die bei unterschiedlichen Argondrücken präpariert wurden (Dichte 10 g/cm^3 /Joh 2/).

2.3 Strukturbestimmung mittels Röntgendiffraktometrie

Die Struktur aller in dieser Arbeit untersuchten Dünnfilme wurde durch Röntgendiffraktometrie mit monochromatisierter $CuK_{\alpha 1}$-Strahlung ($\lambda = 1.5405$ Å) in Seemann-Bohlin-Geometrie bestimmt/Bie/. Dabei fällt die Strahlung unter einem konstanten Winkel Ψ (typischerweise 6^{o}) auf den Film ein, wodurch sich, was für Dünnfilme von großer Bedeutung ist, die effektive Dicke um einen Faktor $1/\sin\Psi$ (≈ 10 für $\Psi = 6^{o}$) gegenüber senkrechtem Einfall erhöht. Der Detektor bewegt sich auf dem Fokussierungskreis, der die Oberfläche des Films tangiert und den Fokus des Primärstrahls schneidet. d.h. der Abstand Probe-Detektor wächst mit steigendem Beugungswinkel θ an und das gemessene Spektrum muß mit einem Geometriefaktor G multipliziert werden.

$$G = \sin(2\theta)\cdot\sin^{2}(2\theta-\Psi)$$

Ein typisches geometriekorrigiertes Spektrum für einen homogenen $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Film ist in Abb. 27 gezeigt. Es zeigt 2 Maxima bei $\theta_1 = 20.6^{o}$ und $\theta_2 = 36^{o}$, dies entspricht nach

$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$$

Impulsüberträgen von $k_1 = 2.87$ Å^{-1} und $k_2 = 4.79$ Å^{-1}.
Setzt man für die Verteilungsfunktion G(r), die die radiale Verteilung von Atomen um ein Aufatom bei r = 0 angibt, eine Deltafunktion beim Abstand r_o zum nächsten Nachbarn an,

$$G(r) = \delta(r - r_o)$$

so erhält man folgende Beziehung zwischen r_o und der Lage des 1. Maximums/Gui/:

$$k_1 \cdot r_o = 7.73$$

Daraus ergibt sich r_o = 2.69 Å, ein Wert, der mit dem Mittelwert der nächsten Nachbar-Abstände von bcc Mo (r_o = 2.73 Å) und hcp Ru (r_o = 2.65 Å) übereinstimmt.

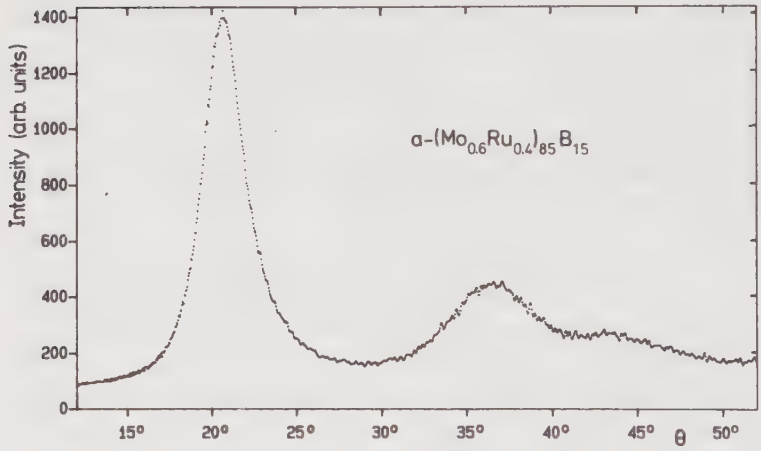


Abb. 27: Geometriekorrigiertes Röntgenspektrum eines homogenen, amorphen $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Films.

3. Messung des elektrischen Widerstands $\varrho(T)$ und der supraleitenden Parameter T_c und $B_{c2}(T)$

Der elektrische Widerstand der Filme wurde in Vier-Punkt-Geometrie gemessen, um Leitungs- und Kontaktwiderstände zu eliminieren. Für den Probenstrom wurde eine Stromquelle (Knick, Modell J41 bzw. J45) mit einer relativen Genauigkeit von $5 \cdot 10^{-4}$ verwendet. Der Strom wurde so gewählt, daß eine Spannung zwischen 1 und 10 mV über der Probe abfiel; eine Ausnahme bildeten einige Clusterfilme, deren Widerstand bei Bestrahlung sehr stark abfiel: bei ihnen wurde die Stromstärke vor Bestrahlung beibehalten, damit die unbestrahlten, hochohmigen Bereiche sich nicht erwärmten. Die Spannung wurde mit einem Digitalvoltmeter (Keithley, Modell 181) mit einer Auflösung von 10 nV gemessen. Thermospannungen wurden durch Umpolen des Probenstromes eliminiert.

Die Temperaturmessung erfolgte unterhalb 40 K im Laborprobenstab mit einem kalibrierten Germanium-Widerstand und im Einsteckkryostaten mit einem kalibrierten Kohle-Glas-Widerstand mit relativen Fehlern von ca. 10^{-3}. Im Temperaturbereich zwischen 40 und 300 K wurden Platin-Widerstände benutzt (Genauigkeit etwa $\mp$ 2 K). Bei den Anlaßexperimenten wurde für Temperaturen bis 650°C ein Chromel-Alumel-Thermoelement und für Temperaturen darüber die Anzeige am Kammerofen verwendet.

Die supraleitende Sprungtemperatur wurde resistiv gemessen und als die Temperatur definiert, bei der der Widerstand 50 % seines normalleitenden Wertes besitzt. Als Übergangsbreite ΔT_c wird das Temperaturintervall definiert, in dem der Widerstand zwischen 90 % und 10 % des normalleitenden Wertes liegt. Der Probenstrom wurde so gewählt, daß Effekte des kritischen Stromes T_c nicht veränderten.

Zur Bestimmung des kritischen Magnetfeldes $B_{c2}(T)$ wurden die supraleitenden Phasenübergänge in Feldern bis zu 6T gemessen.

Die Feldstärke wurde mit einer Hallsonde (Lake Shore LHGT 321) bestimmt. In den meisten Filmen wurde, bedingt durch den Aufbau der Tieftemperaturbestrahlungsanlage, das kritische Feld parallel zur Oberfläche gemessen, einige Filme wurden aber auf Keile montiert, so daß der Winkel zwischen Magnetfeld und der Normalen zur Probenoberfläche 30^{o} betrug. Weil in diesem Fall die Feldkomponente senkrecht zur Oberfläche bereits 87 % des angelegten Feldes beträgt, werden die so bestimmten kritischen Felder mit $B_{c2\perp}$ bezeichnet.

4. Beschreibung der Anlaßexperimente

Die Anlaßexperimente bis 650^{o}C wurden in einem evakuierten Ofen ($p \lesssim 2 \cdot 10^{-5}$ mbar) durchgeführt/Stü/. Dazu wurden, wie in Abb. 28 gezeigt, die Proben mit Federkontakten, die gleichzeitig als Strom- und Spannungskontakte dienten, auf einen heizbaren Kupferblock gedrückt und 30 Minuten bei der gewünschten Anlaßtemperatur gehalten. Anschließend wurde langsam abgekühlt. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement im Inneren des Kupferblocks gemessen.

Für Temperaturen oberhalb 650^{o}C wurden die Proben unter Vakuum ($p \lesssim 2 \cdot 10^{-5}$ mbar) in Quarzröhrchen eingeschmolzen und anschliessend für 30 Minuten in einen Kammerofen mit der gewünschten Temperatur gelegt. Das Abkühlen erfolgte wiederum langsam (typischerweise 2 Stunden).

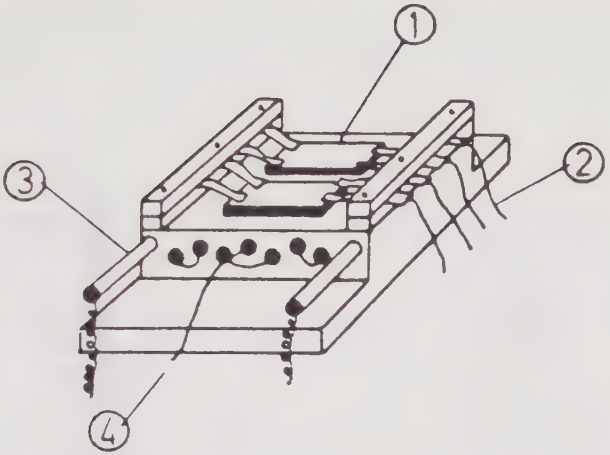


Abb. 28: Probenhalter für die Anlaßexperimente (aus/Stü/).

1: Saphirsubstrate mit Dünnfilm
2: Strom- und Spannungskontakte
3: Heizleiter in Keramikhülsen
4: Thermoelement

5. Tieftemperaturbestrahlungsexperimente

5.1 Beschreibung der Bestrahlungsanlage

Die Bestrahlungsexperimente wurden an der Tieftemperaturbestrahlungsanlage des Erlanger Tandem-Beschleunigers, die in Abb. 29 dargestellt ist, durchgeführt/Adr 1/. Sie besteht aus einem äußeren fest montierten Kryostaten mit einem 6-Tesla-Magneten und einem inneren Einsteckkryostaten, der um 360° drehbar und in der Höhe verstellbar ist. Die Proben wurden mit einem gut wärmeleitenden Fett (Apiezon N) auf dem Kupfersechskant des Einsteckkryostaten befestigt. Die elektrische

Kontaktierung erfolgte entweder über Presskontakte oder über 100 μm Kupferdrähte, die mit Leitsilber auf die Strom- und Spannungskontakte der Filme geklebt wurden.

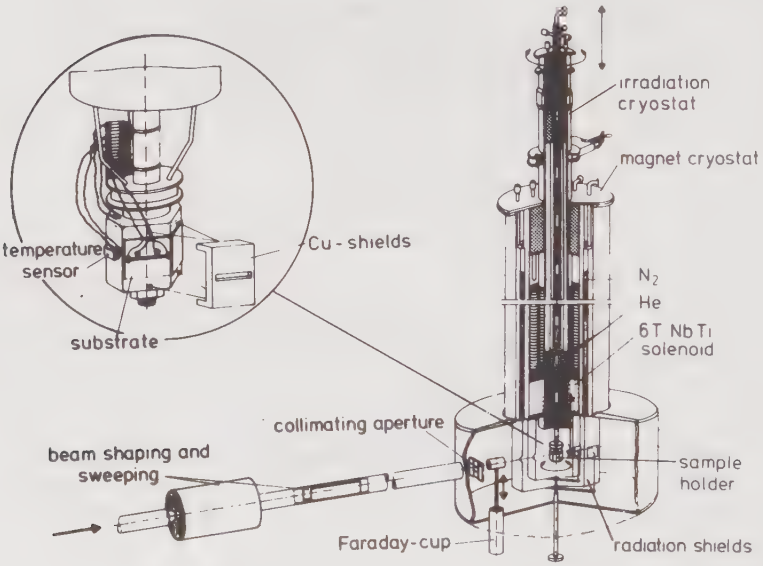


Abb. 29: Schematische Darstellung der Tieftemperatur-bestrahlungsanlage (aus/Adr 1/).

Als Projektil wurde das schwerste am Erlanger Tandem-Beschleuniger zur Verfügung stehende Element, Schwefel, gewählt, um den effektivsten Verlagerungsquerschnitt zu erreichen. Die größten Ionenströme von maximal 120 nA ergaben sich für 20 MeV S^{4+}-Ionen/Söl 2/. Ihre mittlere Reichweite in $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$ beträgt 3.8 μm, so daß bei Filmdicken von typischerweise 1000 Å (= 0.1 μm) keine Schwefelionen in die Probe implantiert werden. Zur Bestrahlung wurde der Ionenstrahl mit einem Quadrupolmagnet zu einem senkrechten Strich

(bzw. Ellipse) defokussiert und anschließend elektrostatisch über die Probe und die begrenzenden Blenden, die gleichzeitig zur Messung der Bestrahlungsdosis dienten, gewedelt. Die Bestrahlung bis zur jeweiligen Enddosis erfolgte in mehreren Schritten; nach jedem Schritt wurde die supraleitende Sprungtemperatur und der Tieftemperaturwiderstand $\varrho(19\ K)$ gemessen, nach der Enddosis und bei einigen Proben auch nach einigen Zwischenschritten wurde der Einsteckkryostat ohne aufzuwärmen in Magnetfeldposition gebracht, so daß die Abhängigkeit des kritischen Magnetfelds $B_{c2}(T)$ von der Bestrahlungsdosis bestimmt werden konnte. Die Temperatur der Probe während der Bestrahlung lag unterhalb 30 K.

Im Anschluß an die Bestrahlung erfolgte ein isochrones Ausheilen von jeweils 10 Minuten bei T_A = 150 K und 280 K, wobei T_c, $\varrho(19\ K)$ und teilweise $B_{c2}(T)$ bestimmt wurden. Nach dem Ausheilen bei 280 K wurde die Temperaturabhängigkeit des Widerstands $\varrho(T)$ gemessen.

5.2 Abschätzung des Strahlenschadens

Die Schwefel-Projektile stoßen beim Durchflug durch den Dünnfilm mit Atomen des Filmes zusammen und übertragen ihnen Energie. Ist diese Energie größer als die für das Material spezifische Verlagerungsenergie T_d, so wird das getroffene Atom von seinem Gitterplatz entfernt und kann, soweit seine Energie dazu ausreicht, noch weitere Atome aus ihren ursprünglichen Positionen stoßen: es entstehen Verlagerungskaskaden. Wenn die Temperatur während der Bestrahlung tief genug ist, können die verlagerten Atome nicht mehr durch thermische Aktivierung wandern und die neue Struktur ist stabil.

Der primäre Prozess ist der Stoß des Projektils mit einem Atomkern der Probe; er wird für Schwerionen in einem weiten Energiebereich durch den Rutherford-Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma(T)}{dT}$ zur Erzeugung eines Rückstoßatoms mit kinetischer Energie T beschrieben:

$$\frac{d\sigma(T)}{dT} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_o}\right)^2 \pi \cdot \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{1}{E_1} \cdot \frac{1}{T^2}$$

wobei Z_1, M_1, Z_2, M_2 : Ordnungszahl und Massenzahl des Projektils bzw. Targetatoms

E_1 : Energie des Projektils

Für die maximal übertragbare Energie T_M bei elastischen Stößen gilt:

$$T_M = \frac{4\, M_1 M_2}{(M_1+M_2)^2}\, E_1$$

Die Zahl $\nu(T)$ der von einem primären Rückstoßatom verlagerten Atome läßt sich nach Kinchin und Pease/Kin/ abschätzen:

$$\nu(T) = \begin{cases} 0 & T < T_d \\ 1 & T_d \leq T < 2T_d \\ 0.5\,\frac{T}{T_d} & \text{für } 2T_d \leq T < E_i \\ 0.5\,\frac{E_i}{T_d} & E_i \leq T \leq T_M \end{cases}$$

dabei bedeutet E_i eine Art Ionisierungsenergie, oberhalb derer das primäre Rückstoßatom seine Energie durch inelastische Stöße mit der Elektronenhülle verliert. Als Abschätzung für E_i gilt/Die/:

$$E_i = M_2 \text{ keV}$$

Unterhalb E_i verliert das primäre Rückstoßatom etwa 50 % seiner Energie durch Erzeugung von Phononen, wodurch sich der Faktor von 0.5 in $\nu(T)$ erklärt.

Für die Zahl n der pro Targetatom verlagerten Atome ergibt sich damit:

$$n = \Phi t \int_{T_d}^{T_M} \nu(T) \frac{d\sigma(T)}{dT} dT$$

$$= \Phi t \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_o}\right)^2 \pi \cdot \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{1}{2T_d} \left[2 + \ln \frac{E_i}{2T_d} - \frac{E_i}{T_m} \right]$$

wobei Φt die Dosis (Teilchen/Fläche) bedeutet.

Die Schwellenenergie T_d in amorphem $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$ ist nicht bekannt, sie wird aber sicherlich niedriger als die der einzelnen kristallinen Komponenten (z.B. für Mo T_d = 60 eV) sein, da der amorphe Zustand metastabil ist und so Verlagerungen leichter möglich sind. Es wird deshalb angenommen:

$$T_d(Mo,Ru) = 40 \text{ eV} \quad \text{und} \quad T_d(B) = 30 \text{ eV}$$

Wenn als Projektil 20 MeV Schwefelionen verwendet werden, so ergibt sich für eine Dosis von $\Phi t = 1 \cdot 10^{16}$ S/cm^2 eine Schädigung von ca. 0.5 dpa (displacements per atom), d.h. im Mittel wird jedes zweite Targetatom einmal verlagert.

D. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Eigenschaften der Clusterfilme

1.1 Röntgenanalyse

Die Struktur der Clusterfilme nach der Präparation wurde durch Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Spektren zeigen unabhängig von den Präparationsbedingungen (dem Argondruck während der Präparation) zwei breite Peaks, die typisch für amorphe Festkörper sind. Damit wird gezeigt, daß die Cluster wie im Modell zur Entstehung der Clusterfilme angenommen (Abschnitt C1.2) amorph sind. Mit steigendem Argondruck, wenn der Clustercharakter der Filme stärker ausgeprägt wird, verbreitert sich der erste Peak und bei kleinen Winkeln bildet sich eine Schulter aus (siehe Abb. 30). Die Verbreiterung ist ähnlich wie die in $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{100-x}B_x$-Filmen, bei denen mit steigender Bor-Konzentration/Söl 2/ ebenfalls eine Verbreiterung beobachtet wurde, die durch eine Reduktion der Nahordnung bedingt ist: Im Fall des erhöhten Bor-Gehalts werden durch den zusätzlichen Einbau von Bor die Koordinationsschalen verschmiert, wodurch die Strukturen in der Verteilungsfunktion $G(\underline{r})$ und damit auch im Strukturfaktor $S(\underline{k})$ verschmiert werden. Im Fall der Clusterfilme wird die Nahordnung an der Oberfläche der einzelnen Cluster gegenüber der im Inneren verändert, da die Oberflächenatome weniger nächste Nachbarn als die Bulkatome besitzen, so daß ebenfalls $G(\underline{r})$ verschmiert wird. Die freien Oberflächen in den Clustern nehmen mit der Clustergröße bzw. dem Argondruck zu, wie in Abschnitt D1.3 gezeigt wird, und führen deshalb zu einer Verbreiterung des 1. Maximums mit steigendem Argondruck.

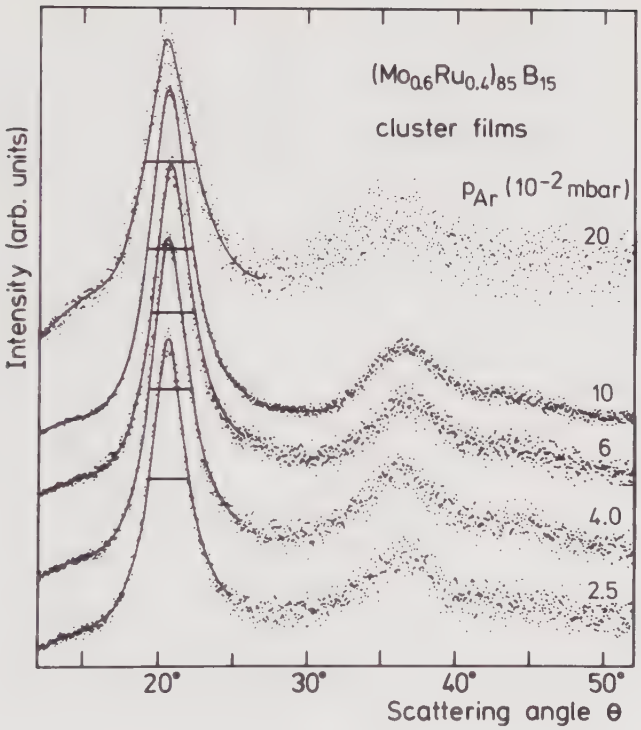


Abb. 30: Röntgenspektren von $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Clusterfilmen, die bei unterschiedlichen Argondrücken hergestellt wurden.

1.2 Abhängigkeit der Clustergrößen von den Präparationsbedingungen

Die Röntgenkleinwinkelstreu-Messungen zur Bestimmung der Clustergrößen wurden von K. Osamura an der Kyoto University, Japan und von G. Wallner und H. Franz an der Universität München durchgeführt. In Abb. 31 sind Kleinwinkelstreuintensitäten für $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Filme, die bei unterschiedlichen Argondrücken hergestellt wurden, dargestellt/Osa 1/. Die homogene Probe 57A zeigt, verglichen mit den beiden Clusterfilmen 54A und 61A, sehr wenig Intensität und außerdem einen qualitativ anderen Kurvenverlauf, der in drei Bereiche eingeteilt werden kann. Im Bereich bis $k \approx 0.5\ nm^{-1}$ nimmt die Intensität sehr stark ab, wodurch auf große Strukturen in der Probe geschlossen werden muß, die aber auch vom Substrat (einkristalliner Saphir) herrühren können. Für größere Impulsüberträge zeigt sich ein Plateau und anschließend ein erneuter Abfall. Für die Clusterfilme zeigt sich, daß mit steigendem Argondruck einerseits die Intensität für $k \to 0$ ansteigt und daß andererseits der Kurvenverlauf flacher wird. Ab $k \approx 0.5\ nm^{-1}$ fällt I(k) mit k^4 ab und folgt damit einem Porod-Gesetz, das die Flanken des zentralen Peaks beschreibt/Gui/. In Abb. 32 und 33 sind die Guinier-Plots dargestellt: Für kleine Impulsüberträge (bevor das k^{-4}-Verhalten eintritt) läßt sich aus der Steigung im linearen Teil des Guinier-Plots unter der Voraussetzung einheitlicher Teilchengröße ein Guinier-Radius R_G bestimmen.

$$I(k) \sim e^{-\frac{1}{3} \cdot k^2 \cdot R_G^2}$$

Für die Clusterfilme ergeben sich Guinier-Radien, die mit steigendem Argondruck zunehmen: Von 14 Å für $2.5 \cdot 10^{-2}$ mbar auf 97 Å für $8 \cdot 10^{-2}$ mbar. Für den homogenen Film ergeben sich zwei Werte, von denen der 14 Å-Wert dem Film und der 174 Å-Wert dem Saphir-Substrat zugeordnet wird, denn bei einer unabhängigen Messung an einem unbesputterten Saphirplättchen ergab sich ein Guinier-Radius von ungefähr 200 Å/Wal/.

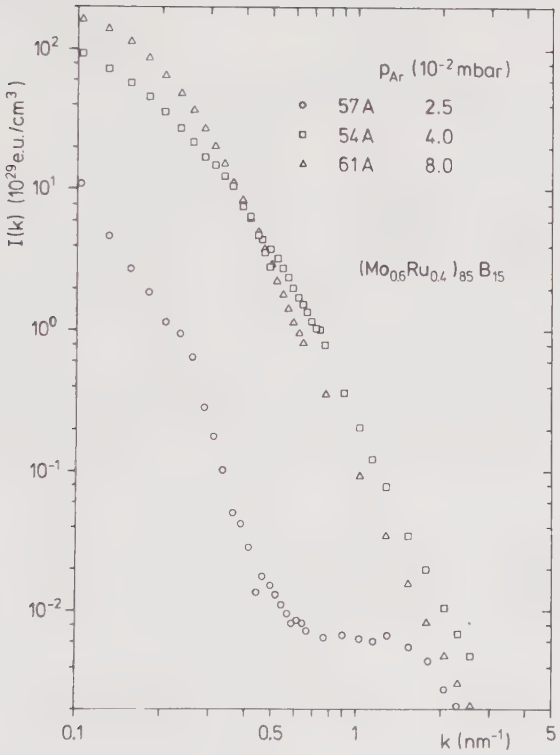


Abb. 31: Abhängigkeit der Röntgen-Kleinwinkelstreuintensität vom Impulsübertrag (Streuwinkel) für drei $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Filme, die bei unterschiedlichen Argondrücken präpariert wurden (aus/Osa 1/).

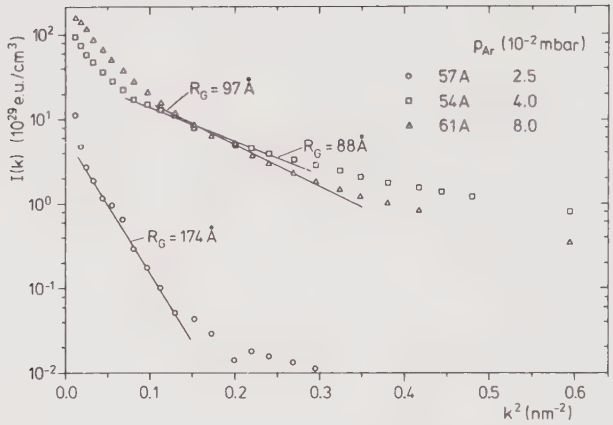


Abb. 32: Guinier-Plot für drei $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Filme, die bei unterschiedlichen Argondrücken hergestellt wurden.

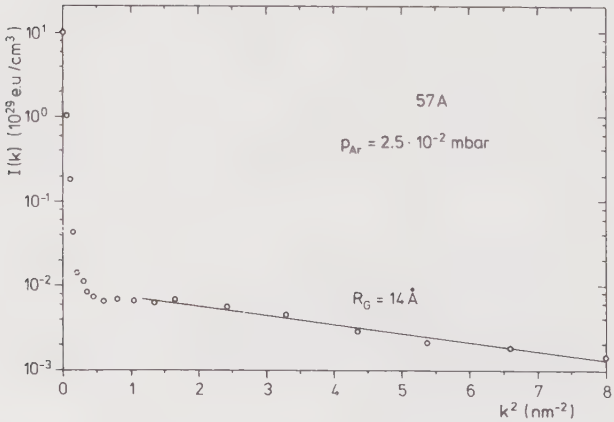


Abb. 33: Guinier-Plot eines homogenen $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Films. (Der Verlauf für kleine Streuwinkel ist in Abb. 32 gezeigt.)

Eine zweite Methode zur Bestimmung der Clustergröße beruht auf der Abhängigkeit der Elektronendichte-Korrelation vom Abstand $\underline{r}$ um ein Aufatom.

$$\gamma(\underline{r}) = \int_0^\infty \Delta\varrho(\underline{r}') \cdot \Delta\varrho(\underline{r}' + \underline{r})\, d^3r'$$

wobei $\Delta\varrho(\underline{r}')$ die Abweichung von der mittleren Elektronendichte bedeutet. Nimmt man ein Medium mit Volumen V an, das einerseits aus Bereichen mit Gesamtvolumen V_o besteht, in denen die Elektronendichte verschwindet $\varrho = 0$, und andererseits aus Bereichen V_φ mit Dichte ϱ_o, so ergibt sich für die Abweichungen von der mittleren Dichte

$$\Delta\varrho(\underline{r}) = \begin{cases} -V_f \cdot \varrho_o & \underline{r} \text{ in } V_o \\ \text{für} & \\ (1-V_f) \cdot \varrho_o & \underline{r} \text{ in } V_\varphi \end{cases}$$

mit $V_f = V_\varphi / V$

Damit ergibt sich für die Größe $\gamma(0)$, die die integrierte Intensität angibt:

$$\gamma(0) = \int_0^\infty (\Delta\varrho(\underline{r}'))^2\, d^3 r'$$
$$= \varrho_o^2\, V_f\, (1-V_f)$$

Die Funktion $\gamma(r)$ läßt sich aber andererseits auch über eine Fourier-Transformation aus der gemessenen Intensität bestimmen /Osa 3/

$$\gamma(\underline{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty I(\underline{k})\, e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}\, d^3 k$$
$$= \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty k \cdot I(k) \cdot \sin(kr)\, dk$$
$$(\text{für } I(\underline{k}) = I(k))$$

und für die integrierte Intensität Q ergibt sich

$$Q = \gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty k^2 \cdot I(k) \cdot dk = \varrho_o^2 \, V_f \, (1-V_f)$$

d.h. mit Hilfe von Q lassen sich Aussagen über die Dichteunterschiede in den Clusterfilmen machen.

In Abb. 34 ist die reduzierte Dichte-Korrelation $\gamma(r)/\gamma(0)$ dargestellt. Für kugelförmige Teilchen läßt sich $\gamma(r)$ in der Nähe von r = 0 entwickeln/Osa 2/

$$\gamma(r)/\gamma(0) \approx 1 - \frac{3r}{4R^*} + \ldots$$

wobei R^* den Porod-Radius bedeutet. Er hängt über

$$R^* = \frac{3}{4} d$$

mit dem Schnittpunkt der extrapolierten Geraden mit der r-Achse bei r = d zusammen, wobei die Größe d die Bedeutung eines mittleren Durchmessers hat. Auch in dieser Auftragung wird deutlich, daß die Clustergröße mit steigendem Argondruck zunimmt, die Werte der Porod-Radien liegen aber 10 - 30 % unter denen der entsprechenden Guinier-Radien, d.h. es liegt eine Verteilung der Clusterradien a vor. Nimmt man eine logarithmische Normalverteilung an

$$F(a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\, a \, \ln\sigma} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln a - \ln a_o}{\ln\sigma}\right)^2\right]$$

so ergeben sich der mittlere Radius a_o und die Abweichung in Abhängigkeit von R_G und R^* /Osa 2/:

$$\ln a_o = \ln R_G - 1.71 \ln (R_G/R^*)$$

und

$$(\ln\sigma)^2 = \frac{1}{3.5} \ln (R_G/R^*)$$

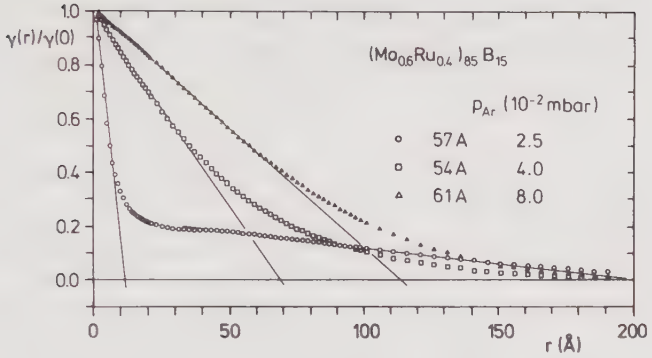


Abb. 34: Normierte Elektronendichte-Korrelation für drei $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Filme, die bei unterschiedlichen Argondrücken präpariert wurden (aus/Osa 1/).

In Tab. 2 sind die so ermittelten Daten zusamengefaßt.

Für die integrierte Intensität ergeben sich für die Clusterfilme 54A und 61A Werte von ca. $4 \cdot 10^{48}$ cm^{-6} (relativer Fehler 20 %, absoluter Fehler mindestens 50 %), die unabhängig vom Argondruck sind. Geht man von einer mittleren Elektronenkonzentration von 37.1 Elektronen/Atom und einer Massendichte von ϱ = 10 g/cm^3/Joh 2/ innerhalb der $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Cluster aus, so ergibt sich eine Elektronendichte von ϱ_o = 2.6 10^{24} cm^{-3}.Zwischen den Clustern soll die Elektronendichte vernachlässigbar sein. Damit ergibt sich für die maximale Intensität mit V_f = 0.5

$$Q_{max} = 1.7 \cdot 10^{48} \text{ cm}^{-6}$$

ein Wert, der im Rahmen der absoluten Meßgenauigkeit mit dem experimentell bestimmten übereinstimmt. Für den Film, der bei

niedrigem Argondruck ($2.5 \cdot 10^{-2}$ mbar) hergestellt wurde, ergibt sich ein Q, das um etwa einen Faktor 20 kleiner als das der Clusterfilme ist, d.h. der Unterschied in der Elektronendichte zwischen den Clustern und den Hohlräumen nimmt ab.

Probe	57A	54A	61A
$P_{Ar}(10^{-2}\text{mbar})$	2.5	4.0	8.0
R_G(Å)	14	88	97
R*(Å)	9	54	86
a_o(Å)	6.6	38	79
$\ln \varepsilon = \frac{\Delta a}{a_o}$	0.13	0.14	0.03
$Q(10^{48}\ \text{cm}^{-6})$	0.2*	4.3	4.2
T_c(K)	6.9	6.1	4.2
Dicke (Å)	8000	10000	10000

Tab. 2: Aus der Röntgenkleinwinkelstreuung ermittelte Clustergrößen für drei $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Clusterfilme. (Die Dicke wurde am Schichtdickenmonitor abgelesen; Fehler etwa 30 %)

(* wurde aus Abb. 31 in Vergleich zu 54A und 61A abgeschätzt)

Die Röntgenkleinwinkelstreuung zeigt also, daß in den Filmen, die beim niedrigsten Argondruck hergestellt wurden, nur kleine Schwankungen der Elektronendichte und Clusterradien von knapp 7 Å beobachtet werden und daß sich mit steigendem Ar-

gondruck eine Clusterstruktur ausbildet, die aus kompakten Körpern mit der Dichte von amorphem $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$ besteht, die durch Gebiete sehr geringer Elektronendichte voneinander getrennt sind. Mit weiter steigendem Argondruck ändert sich die Struktur nicht mehr, es wächst nur noch die Größe der Cluster an.

1.3 Einfaches Kugelmodell

In einem einfachen Modell zur Beschreibung einiger Eigenschaften der Clusterfilme werden die Cluster als gleichgroße Kugeln mit Radius a, deren Eigenschaften denen von homogenem amorphem $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$ entsprechen, angenommen. Die Kopplung der Cluster untereinander kommt durch Überlapp der Elektronenhüllen sich berührender Cluster zustande (siehe Abb. 35) und sollte in der Größenordnung der Atomradien (d = 1 ... 2 Å) liegen.

Mit diesen Annahmen läßt sich abschätzen, ab welcher Clustergröße die Clusterstruktur erkennbar werden sollte, nämlich wenn die Summe der Flächen f, mit denen ein Cluster mit seinen Nachbarn koppelt, kleiner als die Oberfläche des Clusters $4\pi a^2$ wird. Da ein Cluster maximal von 12 nächsten Nachbarn (dichteste Kugelpackung) umgeben sein kann, ergibt sich als Bedingung für die Beobachtung der Clusterstruktur

$$\frac{12\ f}{4\pi a^2} \approx 3\ \frac{d}{a} < 1 \qquad (\text{für } d \ll 2a)$$

Sie ist erfüllt für $a > 3d$, d.h. für Clusterfilme, in denen der Clusterradius 3 ... 6 Å übersteigt, wird nach diesem Modell erwartet, daß sich seine Eigenschaften von denen der homogenen Filme unterscheiden. Dies wird durch die Kleinwinkelstreu-Experimente bestätigt, die für eine homogene Probe ($p_{Ar} = 2.5 \cdot 10^{-2}$ mbar) einen mittleren Clusterradius von 6.6 Å und eine nur leicht variierende Elektronendichte zeigen.

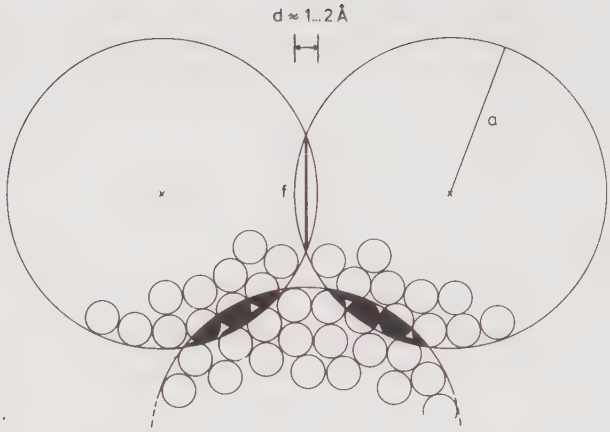


Abb. 35: Kugelmodell für Clusterfilme, die aus kugelförmigen Clustern mit Radius a bestehen. Die kleinen Kugeln (Kreise) sollen die Übergangsmetallatome (Mo und Ru) andeuten; in den Überlappbereichen, in denen die Atome zu zwei benachbarten Clustern gehören, sind sie schwarz hervorgehoben.

Nimmt die Clustergröße zu, so entstehen auf den Clustern freie Oberflächen, die keinen Kontakt zu den Nachbarn haben. Für a = 80 Å haben beispielsweise nur noch etwa 5 % der Oberflächenatome Kontakt zu benachbarten Clustern, d.h. die Cluster werden mit wachsendem Radius voneinander isoliert. Auf diese Weise können einerseits Oberflächeneffekte in Clusterfilmen an Bedeutung gewinnen und andererseits wird die Diffusivität der Leitungselektronen stark verringert, wodurch die supraleitende Sprungtemperatur und das kritische Magnetfeld beeinflußt werden.

Durch die Verengung des Querschnitts an den Berührflächen zwischen zwei Clustern steigt der elektrische Widerstand in Clusterfilmen stark an. Dieser Anstieg soll für eine einfach kubische Anordnung der Cluster abgeschätzt werden, wobei angenommen wird, daß der spezifische Widerstand in den Clustern und im Überlappbereich von zwei Clustern gleich dem von amorphem $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$ mit ρ_o = 170 $\mu\Omega$cm ist. Der Widerstand eines Clusters ist die Summe der Widerstände von Scheiben mit Radius l(x) und Dicke dx auf der Achse bzw. c·dx auf der Oberfläche des Clusters, wie in Abb. 36 dargestellt.

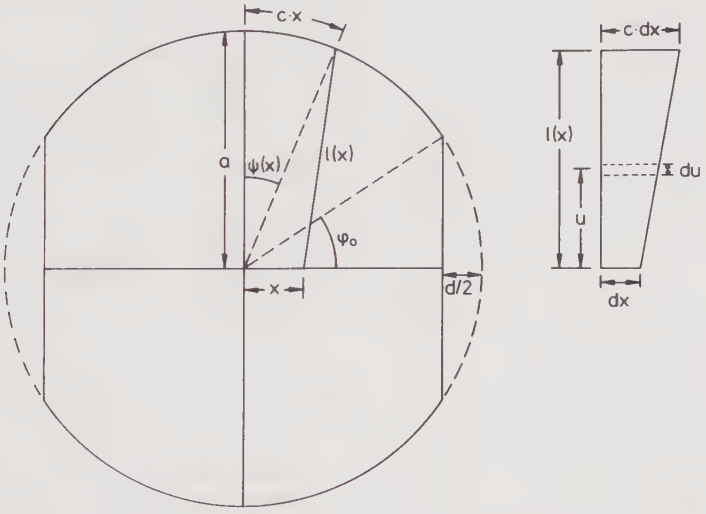


Abb. 36: Modell zur Abschätzung des Widerstands eines Clusters.

Für die Abschätzung soll angenommen werden, daß die Dicke der Scheibe mit dem Radius u linear zunimmt. Damit ergibt sich für den Widerstand eines Rings mit Radius u, Breite du und Dicke $(1 + (c - 1)\frac{u}{l(x)})$ dx

$$R(u,x) = \varrho_o \frac{(1 + (c - 1)\frac{u}{l(x)})\,dx}{2\pi \cdot u \cdot du}$$

und somit für den differentiellen Widerstand dR(x) der Scheibe

$$\frac{1}{dR(x)} = \frac{2}{\varrho_o dx} \int_0^{l(x)} \frac{u\,du}{1 + \frac{c - 1}{l(x)}\,u}$$

$$\Rightarrow \quad dR(x) = \frac{\varrho_o}{2} \left(\frac{c - 1}{l(x)}\right)^2 \frac{1}{c - 1 - \ln c}\,dx$$

Der Gesamtwiderstand des Clusters ist die Summe (Integral) aller Scheibenwiderstände

$$R = \int_{-(a-d/2)}^{a-d/2} dR(x) = \frac{\varrho_o}{2} \frac{(c - 1)^2}{c - 1 - \ln c} \cdot 2 \cdot \int_0^{a-d/2} \frac{dx}{l^2(x)}$$

Die Strecke l(x) ergibt sich nach Abb. 36 zu

$$l^2(x) = a^2 \cdot \cos^2 \Psi(x) + (a \cdot \sin \Psi(x) - x)^2$$

$$= a^2 + x^2 - 2ax \cdot \sin \Psi(x)$$

wobei für den Winkel $\Psi(x)$ gilt:

$$\Psi(x) = c \cdot \frac{x}{a}$$

mit

$$c = \frac{\pi/2 - \varphi_o}{1 - d/2a}$$

Durch numerische Integration und unter der Annahme $d \ll 2a$ ergibt sich daraus für den Clusterwiderstand

$$R \approx \frac{\varrho_o}{2\,a}\, 3.37 \sqrt{a/d}$$

Um nun den Widerstand des Clusterfilms mit dem eines homogenen Films gleicher Masse zu vergleichen, muß der Widerstand eines Quaders mit einer Länge und Breite von (2a - d) und einer Höhe von

$$h \approx \frac{\pi}{3} a \left(1 + \frac{d}{a}\right)$$

bestimmt werden. Die Länge und Breite entsprechen dem Clusterdurchmesser, da der homogene und der Clusterfilm auf dem Substrat die gleiche Länge und Breite besitzen, die Höhe ergibt sich aus der gleichen Masse der beiden Filme. Damit folgt für den Widerstand des homogenen Quaders

$$R_{hom} = \varrho_o \frac{(2a - d)}{(2a - d)\cdot h} \approx \varrho_o \frac{\pi}{3a} (1 - d/a)$$

und somit für das Verhältnis des Widerstands des Clusterfilms zu dem des homogenen

$$R_{cluster}/R_{hom} \approx 0.56\cdot(1 - d/a)\cdot\sqrt{a/d}\,,$$

d.h. der Widerstand der Clusterfilme steigt für $a \gg d/2$ mit der Wurzel des Clusterradiuses an.

1.4 Elektrischer Widerstand

Der elektrische Widerstand von Clusterfilmen steigt stark mit wachsendem Argondruck an, wie in Abb. 37 dargestellt. Da für einige der dargestellten Filme die mittlere Clustergröße aus den Kleinwinkelstreu-Untersuchungen bekannt ist, ist zusätzlich auch die Abhängigkeit von der Clustergröße angegeben. Die unterschiedlichen Widerstandswerte für die beiden Präparationszyklen lassen sich einerseits durch unterschiedliche Filmdicken und andererseits durch eine leichte Verschiebung der Druckskalen gegeneinander, die durch eine unterschiedliche Justierung der Meßröhre bedingt ist, erklären. Der Widerstandsanstieg wird qualitativ durch das Kugelmodell beschrieben, so wird beispielsweise für a = 80 Å ein Anstieg um etwa einen

Faktor von 5 erwartet, der vergleichbar mit dem beobachteten von ca. 10 ist. Abweichungen können einerseits durch eine weniger gute Kopplung und damit erhöhte Kontaktwiderstände zwischen benachbarten Clustern und andererseits durch Änderungen des spezifischen Widerstands, die wegen der großen Oberflächen der Cluster durch eine veränderte Nahordnung bedingt sind, hervorgerufen werden.

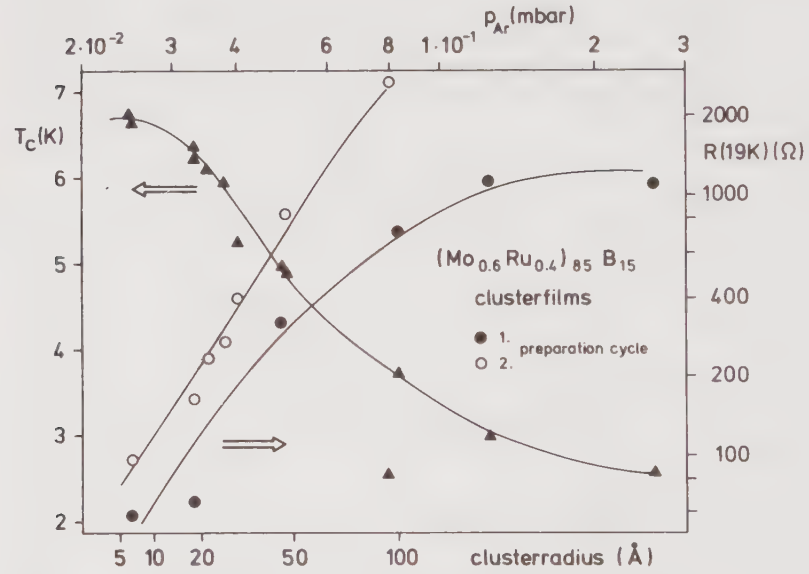


Abb. 37: Abhängigkeit der supraleitenden Sprungtemperatur T_c und des Widerstands R(19 K) der $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Clusterfilme vom Argondruck während der Präparation bzw. von der Clustergröße (▲: T_c; o●: R(19 K)).

Die Temperaturabhängigkeit des auf R(25 K) normierten Widerstands ist in Abb. 38 dargestellt.

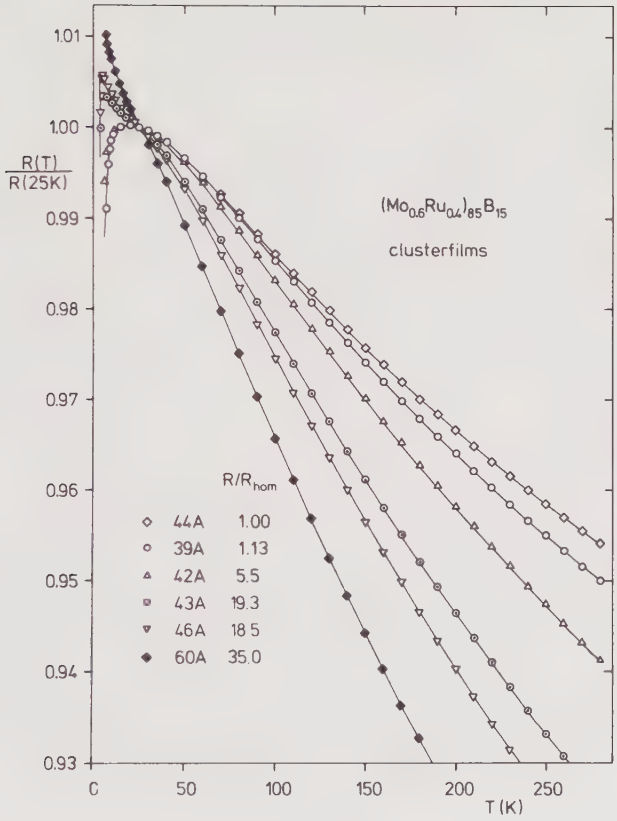


Abb. 38: Temperaturabhängigkeit des auf R(25 K) normierten Widerstands für $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Clusterfilme. Der Grad der Inhomogenität ist durch das Verhältnis R/R_{hom} angegeben. (Der weitere R(T)-Verlauf der stark inhomogenen Filme ist aus Übersichtsgründen nicht eingezeichnet, er verhält sich aber analog zu dem der homogenen Filme.)

Die Filme zeigen einen negativen Temperaturkoeffizienten, der mit steigender Clustergröße ansteigt, wie in Abb. 39 gezeigt.

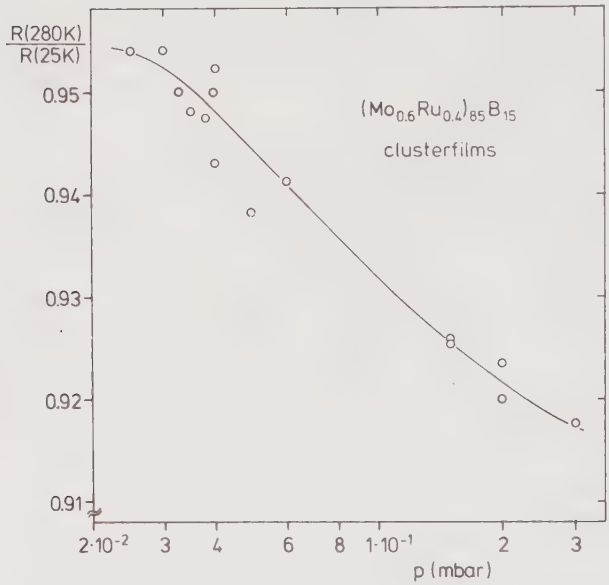


Abb. 39: Abhängigkeit des Widerstandsverhältnisses R(280 K)/R(25 K) vom Argondruck während der Präparation.

Für den Film, der bei einem Argondruck von $3\cdot10^{-1}$ mbar gesputtert wurde (46A), ist die Steigung des Widerstands etwa doppelt so groß wie die des homogenen Films. Im Vergleich dazu hat eine Variation der Bor-Konzentration in $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{100-x}B_x$ nur einen sehr kleinen Einfluß auf das Verhältnis R(280 K)/R(25 K), das von 0.962 für x = 0 auf 0.954 für x = 24 absinkt /Söl 2/. Eine mögliche Erklärung wäre, daß zusätzlich zum geo-

metriebedingten Widerstandsanstieg in den Clusterfilmen der spezifische Widerstand der Cluster bzw. der Kopplungsflächen zwischen ihnen, wie oben angedeutet, ansteigt und damit nach der Mooij-Relation (vgl. Abb. 4) der Absolutwert des Temperaturkoeffizienten ansteigt.

Ein weiterer Einfluß der Clusterstruktur auf die Temperaturabhängigkeit des Widerstands ist für tiefe Temperaturen ($T < 25$ K) zu beobachten. In den homogenen Filmen scheint R(T) zu sättigen und fällt dann bedingt durch supraleitende Fluktuationen, die bis etwa $3 \cdot T_c \approx 20$ K reichen, abrupt ab. In den Clusterfilmen deutet sich der Beginn einer Sättigung an, aber mit weiter sinkender Temperatur nimmt die Steigung von R(T) wieder zu (siehe Abb. 38) und der Widerstand steigt logarithmisch mit fallender Temperatur an, wie in Abb. 40 (linke Seite) gezeigt.

$$\frac{R(T)}{R(25\ K)} = b - c \log \left(\frac{T}{1\ K}\right)$$

Je ausgeprägter der Clustercharakter der Filme ist, desto stärker ist das logarithmische Verhalten zu beobachten. Die Steigung c skaliert mit dem Temperaturkoeffizienten des Widerstands bzw. der normierten Differenz β zwischen R(25 K) und R(280 K)

$$\beta = \frac{1}{R(25\ K)} \quad \frac{R(25\ K) - R(280\ K)}{255\ K}$$

Der Bereich, in dem der logarithmische Anstieg zu beobachten ist, erstreckt sich von etwa 25 K bis zu Temperaturen, bei denen je nach der Clustergröße supraleitende Fluktuationen den Widerstand reduzieren. So ist das Verhalten erstmals für den Film 40 A mit einem Clusterradius von etwa 60 - 80 Å in einem Temperaturbereich von 12 K bis 20 K zu beobachten; für 46A mit $a > 90$ Å erstreckt sich der Bereich bereits von 6 K bis 24 K. Durch Anlegen eines Magnetfeldes von B = 6 T werden die supra-

leitenden Fluktuationen (zumindest teilweise) unterdrückt und das logarithmische Verhalten ist besser zu beobachten. Wie aus Abb. 40 (rechte Seite) zu entnehmen ist, kann auf diese Weise das Verhalten auch für homogenere Filme (42A mit a ≈ 40 - 50 Å) beobachtet werden und für die übrigen Filme wird der logarithmische Verlauf bis zu tieferen Temperaturen hin erweitert.

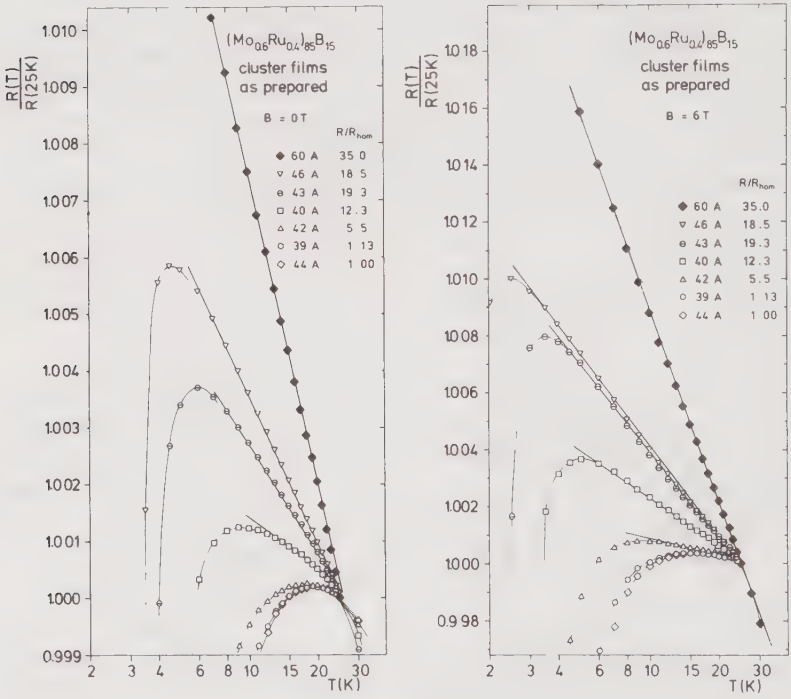


Abb. 40: Temperaturabhängigkeit des Tieftemperaturwiderstands für $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Clusterfilme. Der Grad der Inhomogenität ist durch das Verhältnis R/R_{hom} angegeben. (Die Temperaturskala ist logarithmisch.)

links: ohne Magnetfeld
rechts: in einem Magnetfeld von B = 6 T

Um die supraleitenden Fluktuationen in homogenen Filmen zu unterdrücken, müssen Magnetfelder von über 10 Tesla angelegt werden, die in Erlangen nicht verfügbar sind. In Abb. 41 sind deshalb Messungen von H. Adrian/Adr 2,3/ gezeigt, die im Magnetfeldlabor in Sendai, Japan, aufgenommen wurden und die auch für homogene Filme einen logarithmischen Widerstandsanstieg, der allerdings schwächer als der der Clusterfilme ist, zeigen.

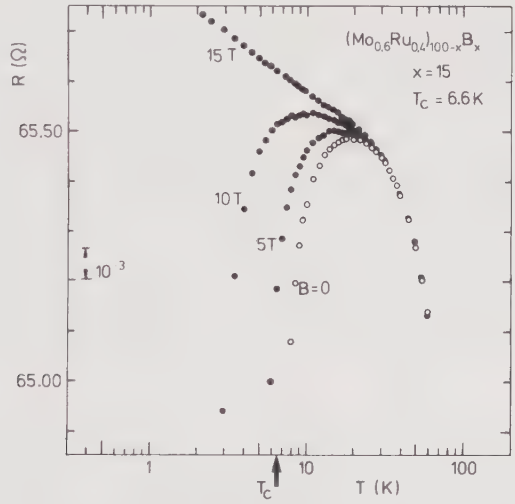


Abb. 41: Widerstandsverhalten eines homogenen Films in Magnetfeldern bis B = 15 T (aus/Adr 2/).

Zur Beschreibung des Tieftemperaturverhaltens des elektrischen Widerstands in amorphen Metallen werden neben den in Abschnitt B.1.3.1 beschriebenen Zwei-Niveau-Systemen auch schwache Lokalisation/Brg/ und Effekte von Elektron-Elektron-Wechselwirkung vorgeschlagen/Fuk/. Die schwache Lokalisation beschreibt Korrekturen zum Widerstand in gestörten Metallen, die durch Interferenz von Leitungselektronen hervorgerufen werden, die bei

einer Streuung in zwei Wellenpakete aufgespalten werden und dann in Rückwärtsrichtung mit sich selbst interferieren. Wenn zwischen den beiden Wellenpaketen keine Phasendifferenz auftritt, ist die Interferenz konstruktiv und der Widerstand wird erhöht. Durch Anlegen eines Magnetfeldes baut sich zwischen den beiden Wellenpaketen eine Phasendifferenz auf, so daß mit steigendem Feld immer weniger Elektronen konstruktiv interferieren und so der Widerstand abnimmt.

Der hauptsächliche Einfluß von Effekten der Elektron-Elektron-Wechselwirkung auf elektronische Eigenschaften besteht in einer Verringerung der Elektronendiffusivität. Durch diese Reduktion können Schwankungen in der Elektronendichte nicht mehr so effektiv abgeschirmt werden, so daß sich ihre Lebensdauer erhöht /And 2/. Damit wird die dynamische Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung vermindert, wodurch die verbleibende effektive Coulomb-Restwechselwirkung ansteigt. Im Fall der Clusterfilme nimmt mit steigender Clustergröße der relative Überlapp zwischen den Clustern ab und der Anteil der "freien" Oberflächen erhöht sich, wodurch dann der Einfluß der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zunimmt.

Durch eine veränderte Struktur bzw. Nahordnung der Atome in den Clusterfilmen gegenüber der im homogenen amorphen Metall werden aber auch die Zwei-Niveau-Systeme verändert. Dadurch, daß im Clusterfilm mehr Hohlräume bzw. Volumina mit geringerer Dichte vorhanden sind, sollte es mehr energetisch äquivalente Positionen für die einzelnen Atome geben und die Höhe der Barrieren zwischen ihnen sollte abnehmen. Damit würde sich ein Anwachsen des logarithmischen Widerstandsverhaltens mit steigender Clustergröße erklären.

Aus Abb. 42, in der die Abhängigkeit des Absolutwertes des Widerstands von der Temperatur für B = 0 und 6 T dargestellt ist, geht hervor, daß der Widerstand durch das Anlegen des Magnetfeldes ansteigt.

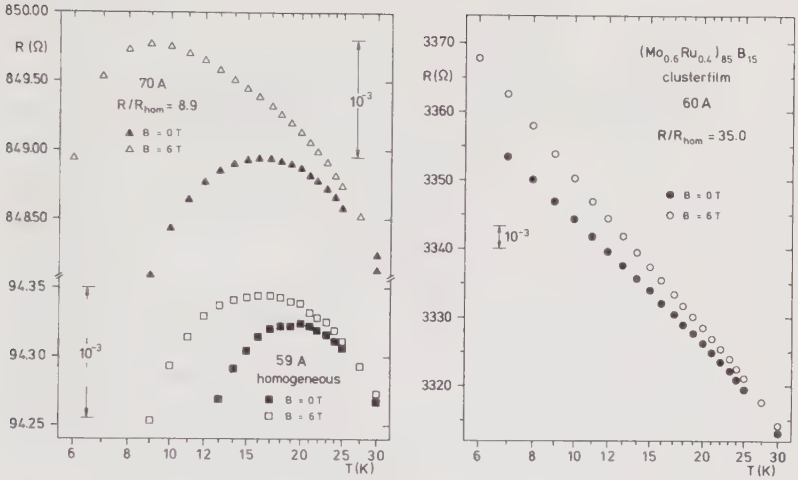


Abb. 42: Temperaturabhängigkeit des Widerstands für einen homogenen (59A) und zwei Clusterfilme (70A, 60A) für B = 0 und 6 T.

Für Temperaturen unterhalb der des Widerstandsmaximums wird der Anstieg durch die Unterdrückung supraleitender Fluktuationen verursacht und für Temperaturen oberhalb durch den Magnetowiderstand . Für einen homogenen Film (59A) ist für $T \gtrsim 22$ K praktisch keine Änderung des Widerstands ($\Delta R/R < 10^{-4}$) zu beobachten; für einen Film mit etwa 50 Å Clusterradius (70A), dessen Widerstand fast zehnmal größer als der des homogenen Films ist, deutet sich ein positiver Magnetowiderstand ($\Delta R/R \approx 3.5 \cdot 10^{-4}$ für T = 20 K), der mit fallender Temperatur ansteigt, an. Der Film 60A ($a \approx 100$ Å, $R/R_{hom} \approx 35$) zeigt bereits ohne Feld bis T = 7 K keine supraleitenden Fluktuationen, so daß die Widerstandserhöhung für B = 6 T nur vom Magnetowiderstand verursacht wird, der in Abb. 43 in Abhängigkeit von log T dargestellt ist.

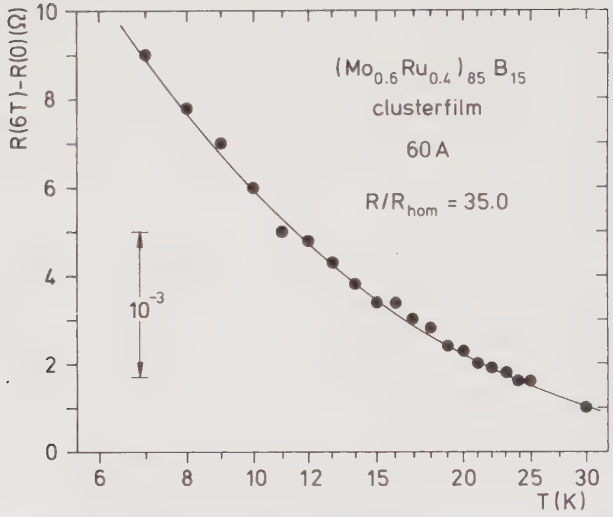


Abb. 43: Temperaturabhängigkeit des Magnetowiderstands für einen Clusterfilm mit etwa 100 Å Radius.

Mit sinkender Temperatur ist ein starker Anstieg zu erkennen und bei T = 7 K beträgt der Magnetowiderstand fast 1 % des normalleitenden Widerstands. Der relative Wert bei 20 K von $\Delta R/R \approx 7 \cdot 10^{-4}$ ist ebenfalls deutlich höher als der von den Filmen 59A und 70A, deren Clustergröße geringer ist. Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Magnetowiderstands vom Magnetfeld wurden einige Filme von H. Adrian/Adr 2,3/ in einem 23 Tesla Hybridmagneten in Sendai, Japan, untersucht. Die Ergebnisse für drei Clusterfilme und einen homogenen Film sind in Abb. 44 dargestellt. Der homogene Film wurde von Söldner hergestellt /Söl 2/ und besitzt mit x = 35 eine höhere Bor-Konzentration als die Clusterfilme. Der Magnetowiderstand der homogenen Filme ist allerdings nahezu unabhängig von der Bor-Konzentration und sehr klein/Adr 2/, so daß der in Abb. 44 links oben dargestell-

te Magnetowiderstand dem eines homogenen Films mit x = 15 entspricht.

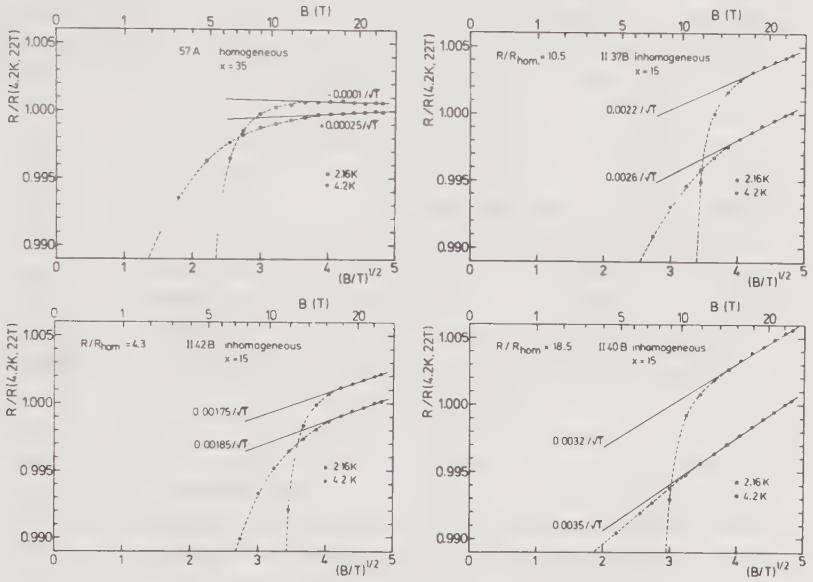


Abb. 44: Abhängigkeit des Magnetowiderstands vom Magnetfeld für $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Clusterfilme. Der Grad der Inhomogenität ist durch das Verhältnis R/R_{hom} angegeben. (Die Werte für T = 2.16 K liegen für hohe Felder über denen von T = 4.2 K.) (aus/Adr 3/)

Für Clusterfilme ändert sich das Verhalten drastisch und man beobachtet im normalleitenden Zustand ($B \gtrsim 15$ T), wenn die supraleitenden Fluktuationen unterdrückt sind, einen positiven Magnetowiderstand , der proportional zu $\sqrt{B}$ ansteigt. Mit steigender Clustergröße wird dieses Verhalten stärker ausgeprägt, wie an der Zunahme der Steigung in Abb. 44 zu sehen ist.

Für amorphe Metalle erwartet man im allgemeinen wegen der sehr kurzen freien Weglänge der Leitungselektronen keinen oder nur einen sehr kleinen Magnetowiderstand, wie er auch für den homogenen Film beobachtet wird. In der schwachen Lokalisation ergibt sich, wie oben gezeigt, ein leicht negativer Magnetowiderstand, der proportional mit $\sqrt{B}$ abfällt . Dies wird für den homogenen Film bei T = 2.16 K sowie für die mit 20 MeV Schwefel-Ionen noch weiter homogenisierten $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{100-x}B_x$-Filme beobachtet/Adr 2/. Der große positive Magnetowiderstand der Clusterfilme läßt sich dagegen nicht mit schwacher Lokalisation erklären. Hinweise, daß hier die Elektron-Elektron-Wechselwirkung eine entscheidende Rolle spielt, werden durch die Verringerung der Diffusionskonstante für Leitungselektronen gegeben, die, wie im nächsten Abschnitt beschrieben wird, das kritische Magnetfeld in den Clusterfilmen stark erhöhen und über die effektive Coulomb-Wechselwirkung die supraleitende Sprungtemperatur reduzieren.

Aus der Temperaturabhängigkeit des Magnetowiderstands (Abb. 43) und des normalleitenden Widerstands geht hervor, daß der Mechanismus, der den logarithmischen Widerstandsanstieg verursacht, mit dem für den positiven Magnetowiderstand gekoppelt sein sollte, da beide Effekte bei etwa 20 bis 30 K beginnen, wirksam zu werden.

1.5 Supraleitende Eigenschaften

Die Abhängigkeit der supraleitenden Sprungtemperatur von der Clustergröße bzw. den Präparationsbedingungen ist in Abb. 37 dargestellt. Mit steigendem Clusterradius fällt T_c rapide von knapp 7 K für homogene Filme auf etwa 2.5 K für Clusterfilme mit ca. 100 Å Radius ab. Wenn T_c allein von den supraleitenden Eigenschaften eines einzelnen Teilchens abhinge, wie es für granulares Al-Al_2O_3 beobachtet wird/Chu 2/, so müßten die linearen Ausdehnungen der Cluster kleiner als die Kohärenz-

länge ξ_{GL} sein, da sich sonst die supraleitenden Eigenschaften der Cluster nicht von denen des Bulks unterscheiden würden. Für granulares Al-Al_2O_3 ist diese Bedingung gut erfüllt, denn die Kohärenzlänge in kristallinem Al beträgt einige 1000 Å und die Korngrößen liegen in einem Bereich von 20 bis 300 Å. Für metallische Gläser läßt sich ξ_{GL} aus der Anfangssteigung des kritischen Feldes bestimmen/Orl 1/

$$\xi_{GL}(0)/\text{Å} = 181.5 \left[|B'_{c2}| / (\text{TK}^{-1})\ T_c/\text{K} \right]^{-1/2}$$

und beträgt für homogenes, amorphes $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$ 45 Å (Probe 59A). Damit würde man für Clusterfilme, deren Clusterradien kleiner als etwa 25 Å sind, eine Variation von T_c mit der Clustergröße erwarten, aber für größere Cluster sollte sich die Sprungtemperatur wieder der der homogenen Filme annähern. Die Clusterfilme zeigen aber ein gegenteiliges Verhalten, speziell für große Cluster (Durchmesser ca. 200 Å) ist die Absenkung der Sprungtemperatur am stärksten. Das zeigt, daß es sich bei den amorphen $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Clusterfilmen nicht um ein granulares System handelt, obwohl von der Struktur her (metallische Cluster, die durch einen Isolator voneinander getrennt sind) Ähnlichkeiten bestehen. Der Hauptunterschied besteht darin, daß in den granularen Metallen die mittleren freien Weglängen der Leitungselektronen und die supraleitende Kohärenzlänge durch die Ausdehnung der Cluster gegenüber dem homogenen Metall verringert werden und somit die elektronischen und supraleitenden Eigenschaften verändert werden. Für amorphe Legierungen sind die Kohärenzlängen kurz und die freien Weglängen in der Größenordnung der interatomaren Abstände und damit viel kleiner als die typischen Clustergrößen, so daß die Clustergröße eigentlich keinen Einfluß auf die Eigenschaften amorpher Clusterfilme haben sollte. Neben den Auswirkungen der Größe werden aber die elektronischen Eigenschaften durch die Clusterstruktur trotzdem beeinflußt: So nimmt mit steigender Clustergröße, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, die Diffusivität der Leitungselektronen ab und das Coulomb-Pseudopotential μ^* steigt an, wodurch die Supraleitung beeinflußt wird. Für einen homogenen Film

mit einem T_c von 6.7 K, einer Debye-Temperatur von 286 K/Joh 2/ und einer Elektron-Phonon-Kopplungskonstante $\lambda = 0.65$ beträgt nach der McMillan-Formel (Abschnitt B.1.3.2) $\mu^* = 0.10$. Nimmt man nun an, daß sich in den Clusterfilmen bei Clusterdurchmessern von 200 Å das Phononspektrum und die Elektron-Phonon-Kopplung gegenüber denen der homogenen Filme nur geringfügig ändern, so bleiben θ_D und λ konstant und nur μ^* steigt mit wachsender Clustergröße an. Ein Anstieg von $\mu^* = 0.10$ auf 0.18 bewirkt bereits eine Reduzierung von T_c auf 2.5 K, d.h. eine alleinige Änderung der Elektronendiffusivität kann den beobachteten T_c-Abfall reproduzieren.

Als eine weitere Konsequenz der Reduzierung der Diffusionskonstante D müßte, wie in Abschnitt B.1.3.3 beschrieben, die Anfangssteigung des oberen kritischen Magnetfeldes B'_{c2} proportional zu D^{-1} ansteigen. In Abb. 45 ist der $B_{c2}(T)$-Verlauf für einen homogenen (59A) und drei Clusterfilme dargestellt. Das Magnetfeld ist dabei unter einem Winkel von 30^o, also fast senkrecht (vgl. Abschnitt C.3) zur Filmoberfläche angelegt. Der homogene Film zeigt bis B = 6 T einen nahezu linearen $B_{c2}(T)$-Verlauf mit einer Anfangssteigung von 2.48 T/K. Wird der Film leicht inhomogen präpariert, so daß T_c von 6.7 K auf 6.1 K absinkt (64A), so ändert sich der $B_{c2}(T)$-Verlauf drastisch. Die Anfangssteigung nimmt zu und es ist eine deutliche Krümmung zu beobachten. Außerdem läßt sich nun der Kurvenverlauf nach der Werthamer-Helfand-Hohenberg-Theorie mit nur einer Kurve fitten; die Fitparameter sind in Tab. 3 zusammengestellt. Der Parameter α_{BCS} hängt mit der Anfangssteigung des kritischen Feldes zusammen/Orl 1/

$$\alpha_{BCS} = 0.528\ B'_{c2} \quad \text{(mit } B'_{c2} \text{ in T/K)}.$$

In stark koppelnden Supraleitern muß α_{BCS} mit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung renormiert werden, so daß der Wert von α_{BCS} auf α_{sc} reduziert wird/Orl 2/:

$$\alpha_{sc} = \frac{\alpha_{BCS}}{1 + \lambda_{el\text{-}ph}}$$

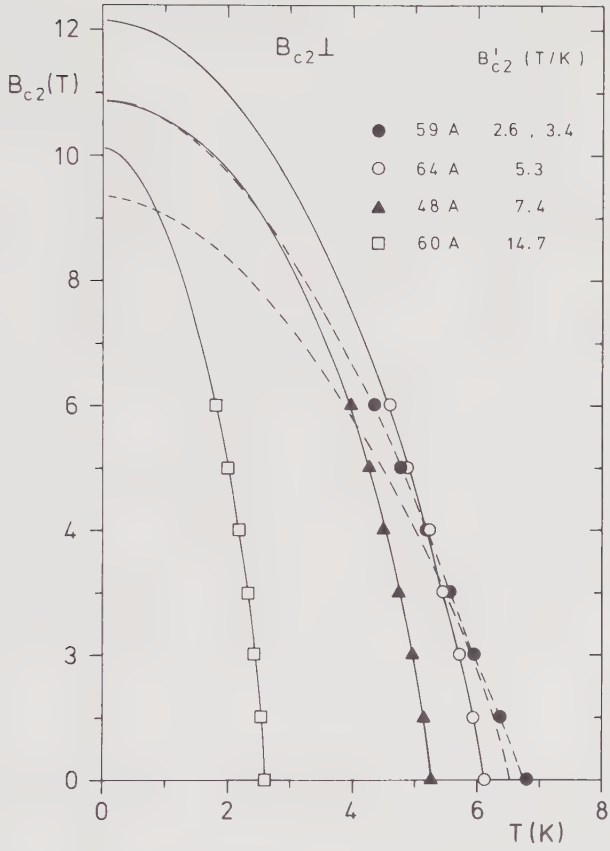


Abb. 45: Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfeldes $B_{c2\perp}(T)$ für einen homogenen (59A) und drei Clusterfilme unterschiedlicher Clustergröße. Die eingezeichneten Kurven sind mit der WHH-Theorie an die Meßpunkte angepaßt ($\alpha \approx \alpha_{BCS}$).

Probe	T_c(K)	α	λ_{so}	B'_{c2}(T/K)	α_{BCS}	α_{sc}
59A	6.756*	1.3	0.5	2.63 **	1.39	0.84
I	6.756*	1.0	0.5	2.60 **	1.37	0.83
59A	6.553	1.7	0.8	3.36	1.77	1.07
II	6.574	1.2	0.5	3.17	1.67	1.01
64A	6.118	2.8	0.8	5.30	2.79	1.69
	6.124	1.8	0.0	5.08	2.68	1.62
48A	5.275	3.9	0.6	7.41	3.90	2.37
	5.279	2.7	0.2	6.74	3.55	2.15
60A	2.605	7.5	3.0	14.68	7.73	4.69
	2.602	4.7	0.7	14.58	7.69	4.66

* gemessenes T_c : 6.770 K

** gemessene Anfangssteigung bei T_c : 2.40 T/K

Tab. 3 : Zusammenstellung der Fitparameter zur Anpassung der gemessenen $B_{c2\perp}(T)$-Werte an die WHH-Theorie. In der jeweils oberen Zeile gilt $\alpha \approx \alpha_{BCS}$, in der unteren $\alpha \approx \alpha_{sc}$. 59A I bzw. II ist ein Fit von B = 1 T bis 2 T bzw. für höhere Felder.

Für $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$ ist $\lambda_{el\text{-}ph} = 0.65$, so daß α_{sc} etwa um 40 % kleiner als α_{BCS} ist. Beim Anpassen der Meßpunkte ist der Fitparameter α so gewählt worden, daß entweder eine gute Übereinstimmung mit α_{BCS} oder α_{sc} erzielt wurde (siehe Tab. 3); durch eine Variation von λ_{so} wurde dann die theoretische Kurve an die Meßdaten angepaßt. Die Werte von λ_{so} erscheinen plausibel, denn die Streuzeiten mit Umklappen des Elektronenspins τ_{so} sind viel länger als die ohne ($\tau_{tr} \approx 2 \cdot 10^{-15}$ s):

$$\frac{\tau_{so}}{\tau_{tr}} = \frac{l_{so}}{l} = 1.63 \, \frac{\xi_{GL}^2(0)}{l^2} \, \lambda_{so}^{-1} \approx 200 \quad \text{(für } l = 5 \text{ Å)}$$

Mit steigender Clustergröße (sinkendem T_c) nimmt die Anfangssteigung des kritischen Feldes stark zu und nimmt für T_c = 2.6 K einen Wert von 14.6 T/K an, der sechsmal höher als der des homogenen Films ist. Da die Anfangssteigung umgekehrt proportional zur Diffusionskonstante der Leitungselektronen ist, bedeutet dies eine starke Reduktion von D mit steigender Clustergröße.

Der lineare Verlauf des kritischen Feldes für die homogene Probe läßt sich nicht durch eine WHH-Kurve annähern. Aus Messungen des kritischen Stroms an $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Filmen unterschiedlicher Homogenität von B. Hensel/Hen/ geht hervor, daß in Proben, die im Rahmen dieser Arbeit als homogen bezeichnet werden, trotz der hohen Sprungtemperatur noch ein geringer Grad an Inhomogenitäten vorhanden ist. Nimmt man nun an, daß in den "homogenen" Filmen die Inhomogenitäten aus Gebieten unterschiedlicher Elektronendiffusivität, d.h. unterschiedlichen Sprungtemperaturen und Anfangssteigungen des kritischen Feldes bestehen, so wird das resistiv gemessene T_c des Films dem einer homogenen Probe entsprechen, da für den resistiven Übergang bereits ein supraleitender Strompfad ausreichend ist, d.h. ab einem gewissen Grad von Homogenität wird das resistive T_c nicht mehr durch Inhomogenitäten beeinflußt, da sie durch homogene Bereiche kurzgeschlossen werden. Dagegen wird der Verlauf des kritischen Feldes auch noch durch einen geringen Grad an Inhomogenitäten beeinflußt: So wird das resistiv gemessene $B_{c2}(T)$ immer das kritische Feld der Bereiche des Films sein, die bei der gegebenen Temperatur das jeweils höchste kritische Feld besitzen. Für hohe Temperaturen wird deshalb $B_{c2}(T)$ von Bereichen mit hohem T_c und kleiner Anfangssteigung bestimmt, mit sinkender Temperatur dagegen von Bereichen mit niedrigerem T_c, aber dafür höherem B'_{c2}. Dies ist in Abb. 45 durch die zwei gestrichelten Linien angedeutet und in Tab. 3 sind für die beiden eingezeichneten Kurven I und II die dazugehörigen Werte aufgeführt. Durch Hinzufügen weiterer Kurven läßt sich der lineare $B_{c2}(T)$-Verlauf auch bis zu tieferen Temperaturen fortführen, so daß damit die von Tenhover et al. beobachtete Anomalie (vgl. Abschnitt B.1.3.3) erklärt werden kann.

Die kritischen Felder $B_{c2\perp}(T)$, bei denen das angelegte Magnetfeld mit der Oberflächennormalen des Films einen Winkel von 30^{o} einschließt, lassen sich also, wie oben gezeigt, gut im Rahmen der WHH-Theorie beschreiben, wobei der Parameter α mit steigender Clustergröße ansteigt und λ_{so} nahezu unabhängig von der Clustergröße den Wert $\lambda_{so} \approx 0.5$ besitzt. Von H. Adrian /Adr 2,3/ wurden an einigen Clusterfilmen die kritischen Felder bis B = 13 T im Hochfeldlabor in Sendai,Japan, gemessen. Das Magnetfeld wurde bei diesen Messungen senkrecht zur Filmoberfläche angelegt. In Abb. 46 sind die Meßpunkte und die dazugehörigen WHH-Fitkurven für einen homogenen (45B) und vier Clusterfilme unterschiedlicher Clustergröße dargestellt. Die Kurvenverläufe sind vergleichbar mit denen in Abb. 45, wenngleich für den homogenen Film $B_{c2}(T)$ etwas flacher und für die Clusterfilme etwas steiler verläuft. Die Fitparameter α und λ_{so} sind in Abb. 46 angegeben: Für den homogenen und den leicht inhomogenen Film (45B und 39B) ergeben sich für λ_{so} Werte von 5.0, die deutlich größer als die der Filme sind, deren Oberflächennormale um 30^{o} zum Feld verkippt war; für die übrigen Clusterfilme ist λ_{so} vergleichbar.

In Abb. 47 ist das kritische Feld parallel zur Filmoberfläche dargestellt. Der $B_{c2\parallel}(T)$-Verlauf unterscheidet sich wesentlich von dem in Abb. 45 dargestellten $B_{c2\perp}(T)$: Für den homogenen Film ergibt sich zwar wieder ein linearer Anstieg, die Steigung ist aber deutlich größer als bei senkrecht angelegtem Feld. Für die leicht inhomogenen Filme (63A und 65A) zeigt sich bis B = 1 T ein steiler Anstieg und für höhere Felder ein nahezu linearer Verlauf des kritischen Feldes, der sich nicht mit der WHH-Theorie fitten läßt. Das kritische Feld dieser Filme übersteigt auch nicht das des homogenen Films, wie es im Fall senkrechter (bzw. fast senkrechter) Orientierung des Feldes zur Oberfläche der Fall ist (vgl. Abb. 45,46). Mit steigender Clustergröße nimmt die Krümmung im $B_{c2}(T)$-Verhalten zu, so daß sich der Film 93A mit T_c = 2.7 K durch die WHH-Theorie fitten läßt, allerdings ist die Anfangssteigung mit 8.4 T/K deutlich geringer als die der vergleichbaren Filme im senkrechten Feld.

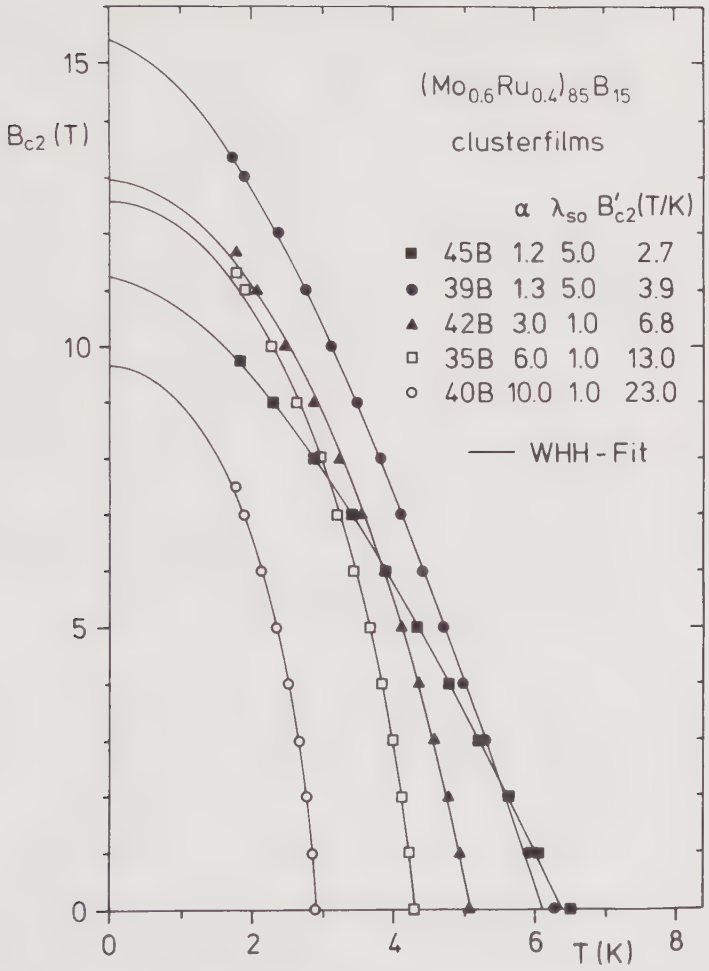


Abb. 46: Kritisches Magnetfeld von einem homogenen (45B) und vier Clusterfilmen. Das Magnetfeld ist senkrecht zur Filmoberfläche angelegt (aus/Adr 2/).

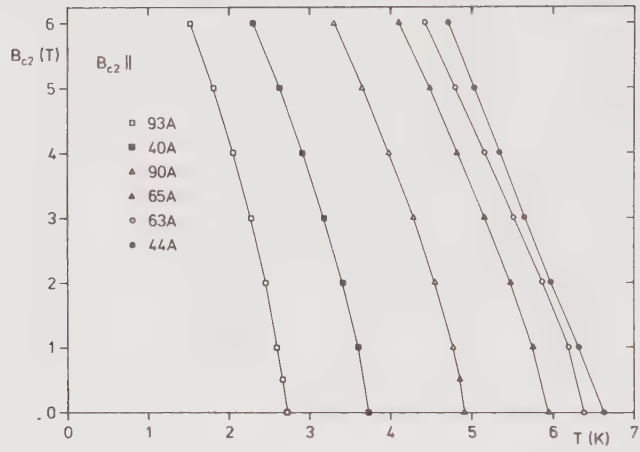


Abb. 47: Paralleles kritisches Magnetfeld $B_{c2\,||}(T)$ für einen homogenen Film (44A) und fünf Clusterfilme unterschiedlicher Clustergröße. Die eingezeichneten Kurven sind nur Sichthilfen.

Ein möglicher Satz von Parametern für den Film 93A wäre:

$$\alpha = 4.0 \;,\; \lambda_{so} = 2.0$$

Um die Winkelabhängigkeit des kritischen Feldes zu zeigen, ist in Abb. 48 der B_{c2}-Verlauf in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur T/T_c dargestellt. Für die homogenen Filme ist das parallele kritische Feld gegenüber dem senkrechten erhöht, wie es für Dünnfilme aufgrund des kritischen Feldes an der Oberfläche, H_{c3}, das 70 % größer als das des Bulks ist, zu erwarten ist. Die Anfangssteigung des senkrechten kritischen Feldes von 2.31 T/K gibt also den Bulk-Wert für amorphe, homogene $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Dünnfilme an. Er ist vergleichbar mit dem Wert von 2.4 T/K für aus der Schmelze abgeschreckte Bänder/Joh 2/.

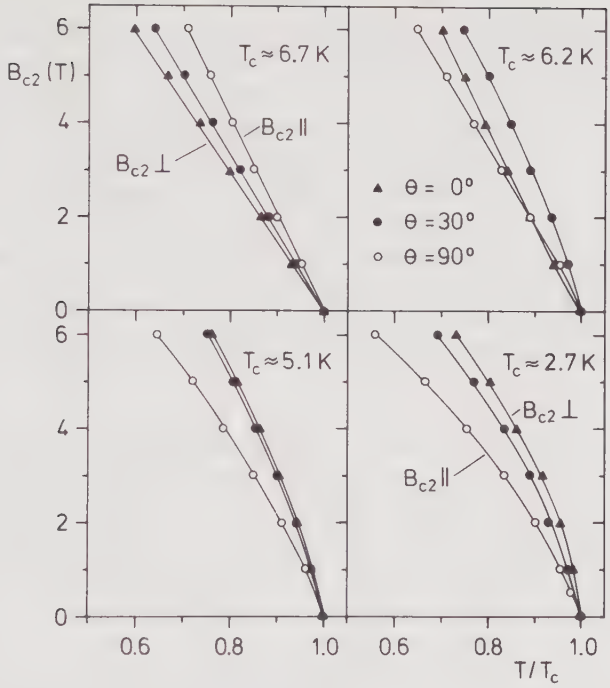


Abb. 48: Abhängigkeit des kritischen Magnetfeldes von der reduzierten Temperatur für verschiedene Orientierungen des Magnetfeldes zur Filmoberfläche. θ gibt den Winkel zwischen Oberflächennormalen und Magnetfeld an (θ = 0 aus/Adr 2/).

Sobald leichte Inhomogenitäten in die Filme eingebracht werden, so ändert sich die Winkelabhängigkeit drastisch: Das senkrechte kritische Feld übersteigt nun das parallele. Aus den Kleinwinkelstreuuntersuchungen geht aber hervor, daß die Cluster keine kugelförmige, sondern eine stäbchenförmige Gestalt besitzen, und daß diese Stäbchen senkrecht auf dem Substrat aufwachsen.

Damit ergibt sich, daß der größte Teil der Oberfläche der Cluster senkrecht zur Filmoberfläche orientiert ist und somit ein Magnetfeld, das senkrecht zur Filmoberfläche angelegt wird, parallel zur Oberfläche der Cluster anliegt. Auf diese Weise wird die Rolle von parallelem und senkrechtem kritischen Feld vertauscht. Wegen dieser Anisotropie der Clusterausdehnungen wird auch die Elektronendiffusivität Anisotropien aufweisen: So wird die Diffusionskonstante D entlang der Stäbchenachse größer sein als senkrecht zu ihr in der Filmebene. Damit erklären sich auch die kleineren Anfangssteigungen bzw. Maki-Parameter α des parallelen kritischen Feldes für die stark inhomogenen Clusterfilme ($T_c \approx 2.7$ K).

Die bis jetzt in diesem Abschnitt beschriebenen Filme hatten alle eine Dicke von etwa 1000 Å. Um sicherzustellen, daß ihre Eigenschaften den Eigenschaften des Bulks entsprechen, wurden für drei verschiedene Argondrücke (2.5, 4.0 und $8.0 \cdot 10^{-2}$ mbar) jeweils Filme mit ca. 100, 1000 und 10000 Å Dicke hergestellt. Ab Filmdicken $d \gtrsim 1000$ Å lassen sich im spezifischen Widerstand, seinem Temperaturkoeffizienten und in der supraleitenden Sprungtemperatur praktisch keine Änderungen mit der Dicke mehr beobachten, so daß die oben beschriebenen elektronischen und supraleitenden Eigenschaften denjenigen von Bulkproben entsprechen. Für die dünneren Filme nehmen mit steigendem Argondruck (Clustergröße) die Abweichungen von den Bulkeigenschaften zu: Der spezifische Widerstand steigt an, der Absolutwert des Temperaturkoeffizienten nimmt zu und T_c sinkt stark ab. Für die Clusterfilme ($p_{Ar} = 4$ und $8 \cdot 10^{-2}$ mbar) kann dies wegen der geringeren Filmdicke von 100 Å (oder geringer) durch einen weniger gut ausgeprägten Überlapp der Cluster erklärt werden, da bei Clusterradien von beispielsweise 25 Å der Film im Durchschnitt nur noch aus zwei Lagen von Clustern besteht. Für den homogenen dünnen Film (58A), der unter den gleichen Bedingungen wie 59A gesputtert wurde, ändert sich der spezifische Widerstand im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht, aber T_c sinkt von 6.8 K auf 5.3 K ab. Aus dem T_c-Anstieg im Bestrahlungsexperiment, das in Abschnitt D.3 beschrieben wird, geht aber hervor, daß zumindest

ein geringer Grad an Inhomogenitäten in diesem Film enthalten sein muß, wodurch dann T_c abgesenkt wird. Das kritische parallele Magnetfeld dieses Films ist in Abb. 49 dargestellt. Der Verlauf ist sehr viel steiler als für die dickeren Clusterfilme und er läßt sich nicht mit der WHH-Theorie fitten. Wie im Inset von Abb. 49 gezeigt, läßt sich der Verlauf sehr gut durch eine Wurzelabhängigkeit beschreiben

$$B_{c2\,\parallel}(T) \sim (1 - t)^{1/2} \quad ,$$

wie sie auch für isolierte Cluster (z.B. granulares Al-Al_2O_3) mit Radien, die kleiner als die Kohärenzlänge sind, beobachtet wird (vgl. Abschnitt B.2.2).

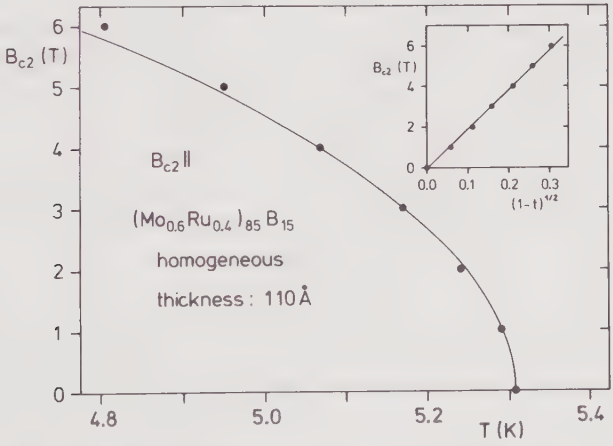


Abb. 49: $B_{c2}(T)$ für einen homogenen dünnen $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Film. Die durchgezogene Linie ist ein Fit mit $\xi_{GL}(0) = 45$ Å und $R = 50$ Å (vgl. Abschnitt B.2.2). Das Inset verdeutlicht die Wurzelabhängigkeit von $B_{c2}(T)$.

Ein Wurzelverhalten ergibt sich nach Tinkham/Tin/ ebenfalls für sehr dünne Filme, in denen das Magnetfeld im Film denselben Wert wie außerhalb besitzt und der Ordnungsparameter im Film nicht variiert und fast verschwindet, d.h. für ähnliche Bedingungen wie sie für die Bestimmung des kritischen Feldes kleiner Teilchen gelten. Setzt man nun für die Kohärenzlänge $\xi_{GL}(0) = 45$ Å an, so läßt sich der Kurvenverlauf mit einem Radius von R = 50 Å, entsprechend einer Filmdicke von 2R = 100 Å, beschreiben. Die Dicke des Films läßt sich aus dem Widerstand unter der Annahme eines spezifischen Widerstands von 170 $\mu\Omega$cm (homogenes $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$) zu d = 110 Å $\approx$ 2R bestimmen, so daß der $B_{c2}(T)$-Verlauf auch quantitativ richtig beschrieben wird.

1.6 Alterungseffekte

Die Clusterfilme besitzen eine "offene" Struktur mit großen inneren Oberflächen, so daß beim Aufbewahren der Filme unter Normalbedingungen (Luftdruck und Raumtemperatur) Veränderungen an diesen Oberflächen auftreten können:

- Relaxation der Atome an der Oberfläche. Da die Filme bei T $\approx$ - 200°C hergestellt wurden, kann sich die Struktur beim Erwärmen auf 20°C leicht verändern.

- Eindringen von Sauerstoff in die Clusterfilme. Mit wachsendem Clusterradius nimmt die Größe der Kanäle zwischen den einzelnen Clustern zu, so daß durch diese Kanäle Sauerstoffmoleküle in den Film eindringen können und sich an den inneren Oberflächen anlagern können. Da der Sauerstoff wegen seiner starken Elektronegativität die Elektronen in seiner Nähe bindet, wird dann die Beweglichkeit der Elektronen an der Oberfläche und an den Kontaktflächen zwischen benachbarten Clustern reduziert, wodurch der Widerstand ansteigen und die supraleitende Sprungtemperatur abfallen sollte.

An einigen Clusterfilmen wurde die Abhängigkeit von ϱ und T_c von der Zeit nach der Präparation untersucht, wie in Abb. 50 dargestellt ist. Die stärkste Änderung geschieht in den ersten 48 Stunden nach der Präparation, anschließend scheint der Verlauf zu sättigen. Für homogene Filme ist nur ein sehr schwacher Alterungsprozeß zu beobachten, wohingegen für Clusterfilme Änderungen von T_c und ϱ um über 20 % zu beobachten sind. Um den Einfluß des Sauerstoffs aus der Luftatmosphäre auf die Alterung zu untersuchen, wurden einige Filme direkt nach der Präparation unter Argonatmosphäre in Quartzröhrchen eingeschmolzen und anschließend mehrere Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach dem Öffnen der Quartzrohre verhalten sich diese Filme so, als ob sie frisch präpariert wären, d.h. der T_c- und ϱ-Verlauf mit der Zeit ähnelt dem der frisch präparierten Filme, d.h. der Haupteffekt beim Altern ist der Einbau von Sauerstoff in die Filme.

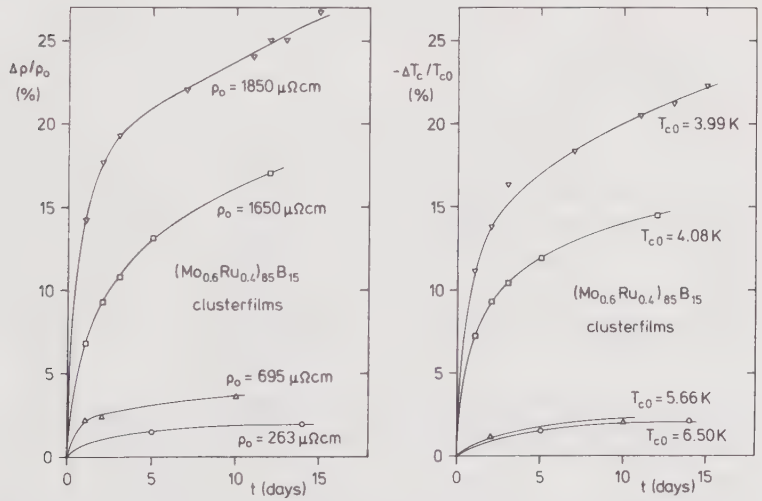


Abb. 50: Relative Änderung des Widerstands und der Sprungtemperatur in Abhängigkeit von der Zeit nach der Präparation.

2. Einfluß von Wärmebehandlung

Um die Auswirkungen thermischer Behandlung auf die Eigenschaften der Clusterfilme zu untersuchen, wurden einige der Clusterfilme (von fast homogen: $p_{Ar} = 3.0 \cdot 10^{-2}$ mbar bis stark inhomogen: $p_{Ar} = 11 \cdot 10^{-2}$ mbar) für jeweils 30 Minuten bei einer Auslagerungstemperatur T_A getempert und anschließend wurden der elektrische Widerstand und die supraleitende Sprungtemperatur gemessen sowie ein Röntgenspektrum aufgenommen. Danach wurde T_A sukzessive um 50 bis 100°C bis auf maximal $T_A = 900$°C erhöht. Die Clusterfilme, die später bestrahlt werden sollten (ab 90A), wurden in einem Schritt auf die gewünschte Anlaßtemperatur gebracht und 30 Minuten getempert.

Der Einfluß thermischer Behandlung auf homogene Filme wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, er ist aber bei Söldner /Söl 2,4/ beschrieben.

2.1 Röntgenanalyse

In den Abb. 51 und 52 sind die Rötgenspektren eines fast homogenen und eines stark inhomogenen Clusterfilms für Anlaßtemperaturen bis $T_A = 600$°C dargestellt. Die Spektren zeigen bis 600°C in Übereinstimmung mit den Untersuchungen an homogenen Filmen keinerlei kristalline Phasen; für den stark inhomogenen Film scheint sich aber bereits eine Kristallisation anzudeuten. Für höhere Temperaturen zeigen sich dagegen stark ausgeprägte kristalline Peaks, wie in Abb. 53 dargestellt.

Mit steigender Anlaßtemperatur wird das 1. Maximum der Streuintensität bei $\theta \approx 20^{\circ}$ schärfer; die Halbwertsbreite des stark inhomogenen Films ist aber auch bei hohen Temperaturen noch immer deutlich größer als die des fast homogenen. Außerdem verschwindet beim Tempern auch die bei kleinen Beugungswinkeln auftretende Schulter in $I(\theta)$, die für Clusterfilme mit großen Clusterradien beobachtet wird.

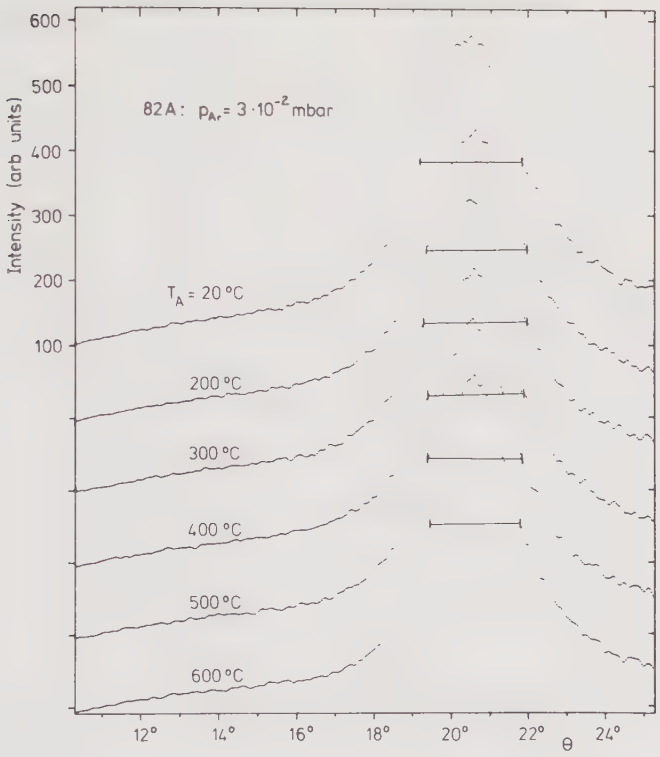


Abb. 51: Röntgenspektren eines fast homogenen Clusterfilms für Anlaßtemperaturen bis 600°C. Die Balken geben die Halbwertsbreite des 1. Maximums an.

(Für höhere Streuwinkel verhält sich I(θ) wie in Abb. 27.)

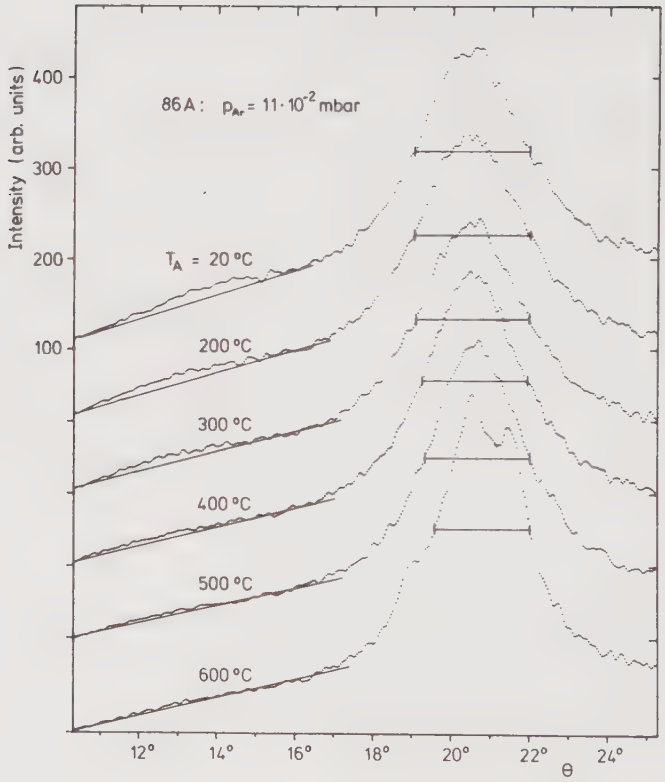


Abb. 52: Röntgenspektren eines stark inhomogenen Clusterfilms für Anlaßtemperaturen bis 600°C. (Die kleinen Strukturen in I(θ) sind durch das Glätten der Rohspektren bedingt.)

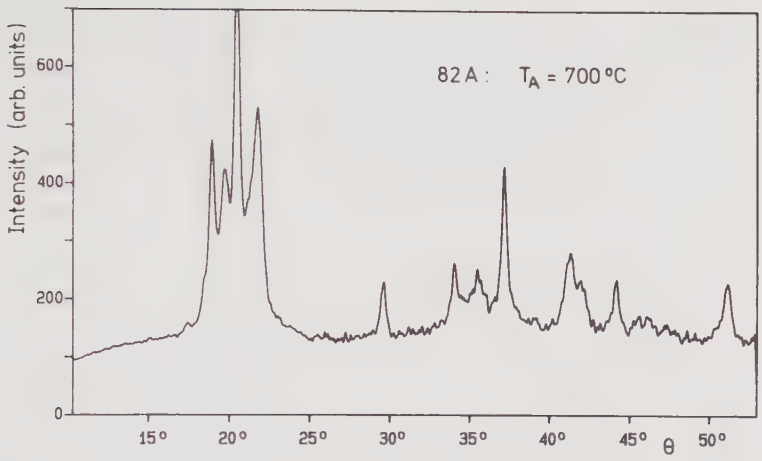


Abb. 53: Röntgenspektren des Films 82A (vgl. Abb. 51) nach dem Anlassen bei 700°C.

Das Schärferwerden des 1. Beugungsmaximums zeigt, daß die chemische Nahordnung durch Relaxationsprozesse beim Tempern erhöht wird, wie es auch für homogene Filme beobachtet wurde, daß aber andererseits die Nahordnung in getemperten, stark inhomogenen Filmen immer noch geringer ist als die in getemperten homogenen bzw. fast homogenen Filmen. Das deutet darauf hin, daß beim Anlassen der Filme die Clusterstruktur erhalten bleibt und sich nur die innere Ordnung in den Clustern ändert. Die größere Halbwertsbreite des 1. Maximums der Clusterfilme gegenüber den homogenen ist durch eine unterschiedliche Koordination der Atome an den Clusteroberflächen gegenüber den im Inneren zu erklären, wodurch sich für die Clusterfilme eine Überlagerung der Strukturfaktoren von der Oberfläche und dem "Bulk" ergibt.

Diese Vorstellung, daß die Cluster beim Anlassen erhalten bleiben, wird auch durch die Kleinwinkelstreuung bestätigt, die

für die getemperten Filme (sogar für einen kristallinen Film mit T_A = 700°C) gegenüber den ungetemperten etwas größere Guinier-Radien, dafür aber ein niedrigeres Verhältnis des Durchmessers zur Länge der Stäbchen findet. Das bedeutet, daß sich die Form der Cluster beim Anlassen zwar verändert (aus den stäbchenförmigen werden eher kugelförmige Cluster), ihr Volumen aber nahezu unverändert bleibt.

2.2 Elektrischer Widerstand

Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands ϱ von der Anlaßtemperatur, die in Abb. 54 dargestellt ist, zeigt, daß sich ϱ bis zur Kristallisationstemperatur von etwa 650°C nur relativ schwach ändert, insbesondere daß die starke Widerstandserhöhung der stark inhomogenen Filme gegenüber den homogenen Filmen erhalten bleibt. Der elektrische Widerstand spiegelt also auch das aus der Röntgenbeugung beobachtete Verhalten wider , daß die Cluster selbst bei hohen Anlaßtemperaturen bestehen bleiben. Der leichte Abfall des Widerstands, insbesondere für die stark inhomogenen Filme, ließe sich durch eine Verringerung des spezifischen Widerstands bedingt durch eine Erhöhung der Nahordnung im Bereich der Kopplung zwischen zwei benachbarten Clustern erklären. Die Atome auf den Oberflächen der Cluster relaxieren, so daß sich die Kopplungsflächen f zwischen sich berührenden Clustern vergrößern könnten (vgl. Abb. 34).

Die Abhängigkeit der Temperaturabhängigkeit des Widerstands von der Anlaßtemperatur ist anhand des Widerstandsverhältnisses R(280 K)/R(25 K) in Abb. 55 dargestellt. Für fast homogene Filme (82A, 84A) ändert sich dieses Verhältnis kaum, dagegen nimmt der Absolutwert des Temperaturkoeffizienten α für stark inhomogene Filme (88B, 86A) stark zu und sättigt bei der Kristallisationstemperatur. Der Anstieg von α spiegelt sich auch im logarithmischen Tieftemperaturverhalten, das in Abb. 56 gezeigt ist, wider.

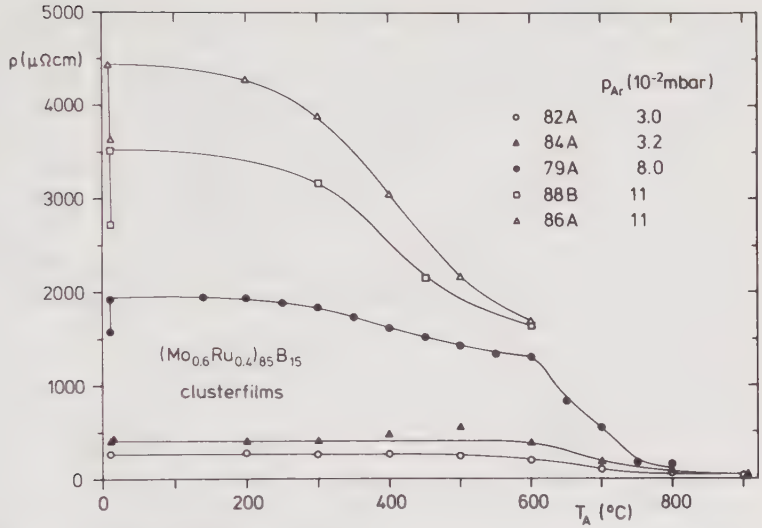


Abb. 54: Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Anlaßtemperatur für Clusterfilme unterschiedlicher Clustergröße.

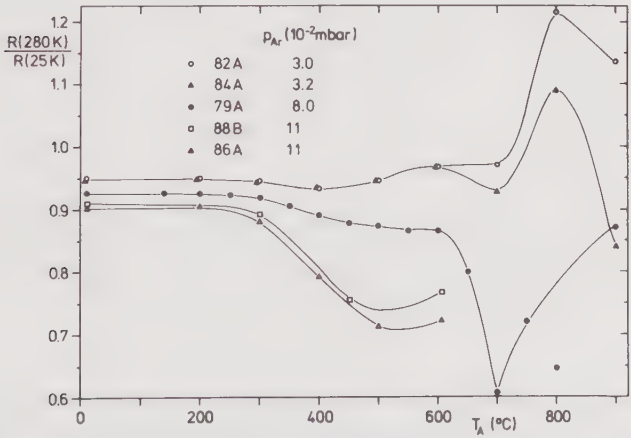


Abb. 55: Abhängigkeit des Widerstandsverhältnisses R(280 K)/ R(25 K) von der Anlaßtemperatur T_A.

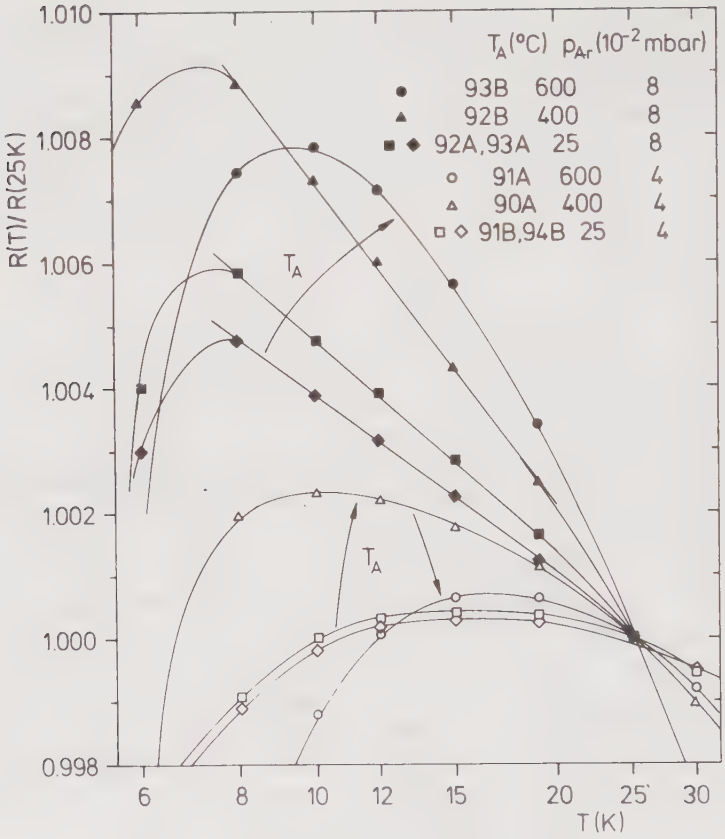


Abb. 56: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands für Clusterfilme, die bis zu T_A = 600°C angelassen wurden. (Die Geraden deuten einen logarithmischen Wiederstandsanstieg an.)

Mit steigendem α (sinkendem R(280 K)/R(25 K)) nimmt auch die Stärke des logarithmischen Anstiegs, wie durch die eingezeichneten Geraden angedeutet ist, zu. Dieses Verhalten ist analog

zu dem der unbehandelten Clusterfilme, bei denen ein Anstieg des Temperaturkoeffizienten auch eine gleichzeitige Zunahme der Stärke des logarithmischen Tieftemperaturwiderstands mit zunehmender Clustergröße (vgl. Abschnitt D.1.4) bedingte.

2.3 Supraleitende Eigenschaften

Die Abhängigkeit der supraleitenden Sprungtemperatur von der Anlaßtemperatur ist in Abb. 57 dargestellt.

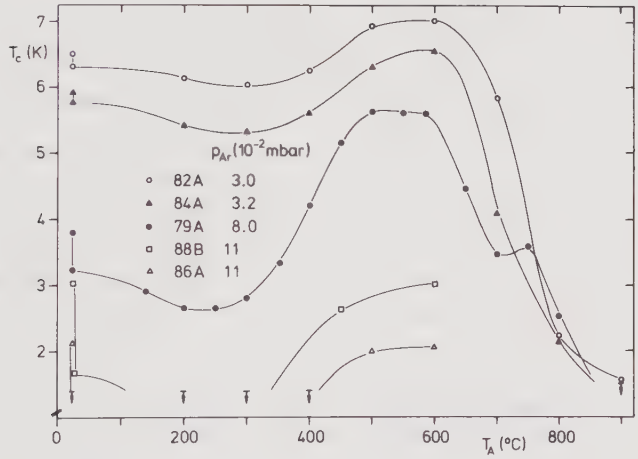


Abb. 57: Abhängigkeit der supraleitenden Sprungtemperatur von der Anlaßtemperatur für fast homogene (82A) bis stark inhomogene (86A) Clusterfilme.

Bis zu T_A = 200 ... 300°C wird ein leichtes Absinken von T_c beobachtet, das als Fortsetzung des Alterungsprozesses, der durch die senkrechte Linie bei Raumtemperatur angedeutet ist, zu interpretieren ist. Für höhere Anlaßtemperaturen steigt T_c

an und sättigt bei der Kristallisationstemperatur. Für fast homogene und leicht inhomogene Filme liegt T_c deutlich über dem Wert der ungetemperten, nicht gealterten Filme, wohingegen bei den stark inhomogenen Filmen "nur" das Ausgangs-T_c erreicht wird. Dieses Verhalten zeigt, daß beim Anlassen durch die Relaxation der Atome in den Clustern und auf deren Oberfläche die Elektronendiffusivität leicht erhöht wird, was sich auch im Absinken des spezifischen Widerstands deutlich macht. Dadurch wird μ^* etwas reduziert, wodurch T_c ansteigt. Es erklärt auch, weshalb beim Anlassen nicht für alle Clusterfilme die Sprungtemperatur von homogenem $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$ erreicht wird, wie es später bei der Tieftemperaturbestrahlung beobachtet wird, denn da die Clusterstruktur beim Anlassen erhalten bleibt, bleibt auch die reduzierte Elektronendiffusivität gegenüber den homogenen Filmen erhalten. Wird die Temperatur über die Kristallisationstemperatur erhöht, so fällt T_c stark ab.

Dieses Verhalten unterscheidet sich grundsätzlich von dem für homogene Filme, die von Söldner untersucht wurden. Er beobachtete bis zur Kristallisationstemperatur einen leichten Abfall von T_c, den er auf eine Erhöhung der Nahordnung und damit einen Anstieg von $N(E_F)$ zurückführt, dem ein Anstieg über den Ausgangswert von T_c folgte, sobald sich kristalline Peaks im Röntgenspektrum zeigten. Dieses unterschiedliche Verhalten erklärt sich dadurch, daß die relativ kleinen Effekte in den homogenen Filmen durch die starken Auswirkungen der Reduktion der Elektronendiffusivität verdeckt werden: So ist die Absenkung von T_c in den fast homogenen Filmen 82A und 84A, die durch die Erhöhung von μ^* bedingt ist, bereits deutlich größer als die Variation von T_c durch die Anlaßtemperatur in homogenen Filmen.

Aus der Abhängigkeit des (fast) senkrechten oberen kritischen Magnetfeldes $B_{c2\perp}(T)$ von der Anlaßtemperatur, die in Abb. 58 und 59 für Clusterfilme, die bei Argondrücken von 4 und $8 \cdot 10^{-2}$ mbar hergestellt wurden, dargestellt ist, lassen sich

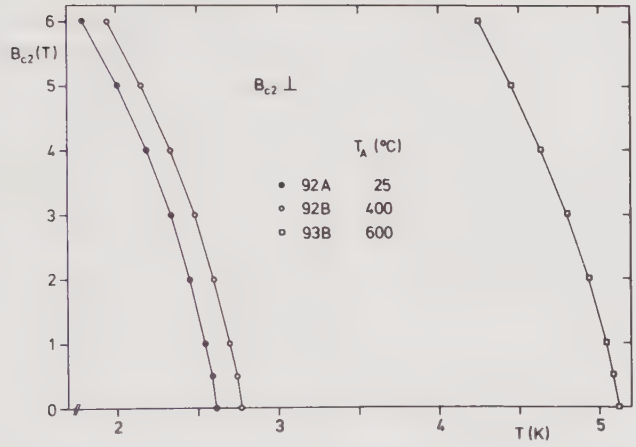


Abb. 58: Verlauf des (fast) senkrechten kritischen Feldes für Clusterfilme, die bei $p_{Ar} = 8 \cdot 10^{-2}$ mbar präpariert und anschließend getempert wurden.

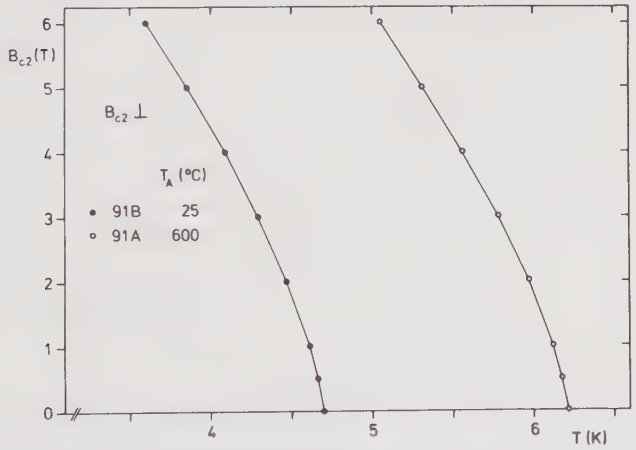


Abb. 59: Verlauf des (fast) senkrechten kritischen Feldes für zwei Clusterfilme, die bei $p_{Ar} = 4 \cdot 10^{-2}$ mbar präpariert und anschließend getempert wurden.

Rückschlüsse auf die Elektronendiffusuvität in der Filmebene (senkrecht zum Magnetfeld) ziehen. Die Diffusionskonstante ist umgekehrt proportional zur Anfangssteigung des kritischen Feldes B'_{c2} (vgl. B.1.3.3). In Tab. 4 sind die Parameter, mit denen die $B_{c2\perp}(T)$-Verläufe an die WHH-Theorie angepaßt wurden, zusammen mit dem jeweiligen B'_{c2} aufgeführt. Am Verlauf des kritischen Feldes fällt besonders auf, daß sich die Form der Kurve mit steigender Anlaßtemperatur kaum verändert, sie wird praktisch nur parallel zu höheren Temperaturen hin verschoben. Dieses Verhalten unterscheidet sich wesentlich von dem, bei dem die Clustergröße verändert wird: Mit steigendem T_c wird der Kurvenverlauf flacher und die Anfangssteigung nimmt ab. Im Fall des Anlassens der Clusterfilme ändert sich dagegen B'_{c2} und damit auch die Diffusionskonstante der Leitungselektronen in der Filmebene (senkrecht zur Achse der stäbchenförmigen Cluster) nur geringfügig. Um Aufschlüsse über die Diffusionskonstante entlang der Stäbchenachse zu erlangen, wurde das kritische Feld parallel zur Filmoberfläche für einen ungetemperten und einen bei 400°C angelassenen Clusterfilm bestimmt und mit den entsprechenden senkrechten kritischen Feldern verglichen, wie in Abb. 60 gezeigt ist. Die senkrechten Felder verlaufen im Rahmen der Meßgenauigkeit parallel, wohingegen der Feldverlauf bei parallel angelegtem Magnetfeld für den getemperten Film deutlich flacher verläuft. Dies deutet auf ein Anwachsen der Diffusionskonstante entlang der Stäbchenachse hin, d.h. die Diffusionskonstante der Leitungselektronen in den Clusterfilmen ist anisotrop und beim Anlassen wird diese Anisotropie der Diffusionskonstante weiter verstärkt. Durch diese Anisotropie läßt sich der relativ starke Anstieg der Sprungtemperatur und die nahezu konstante Anfangssteigung des senkrechten kritischen Feldes folgendermaßen erklären: Für T_c wird die größte Elektronendiffusivität (oder zumindest eine über alle Richtungen gemittelte) verantwortlich sein, wohingegen für die senkrechten kritischen Felder nur die Diffusionskonstante senkrecht zur Stäbchenachse von Bedeutung ist. Beim Anlassen der Clusterfilme wird in erster Linie nur die Diffusivität entlang der Stäbchenachse vergrößert, so daß T_c ansteigen und $B'_{c2\perp}$ unverändert bleiben sollte.

Probe	91B	91A	92A	92B	93B
$p_{Ar}(10^{-2}$ mbar)	4	4	8	8	8
$T_A(^oC)$	25	600	25	400	600
$T_c(K)$	4.71	6.23	2.62	2.77	5.12
α	4.5	4.0	7.0	6.0	5.5
λ_{so}	0.3	0.0	1.0	1.0	0.3
$B'_{c2}(T/K)$	10.0	8.8	17.4	15.3	12.8

Tab. 4: Zusammenstellung der Fitparameter des oberen kritischen Feldes $B_{c2\perp}(T)$ für getemperte Clusterfilme. Der Maki-Parameter α wurde so gewählt, daß er möglichst gut mit dem Mittelwert aus α_{BCS} und α_{sc} übereinstimmt.

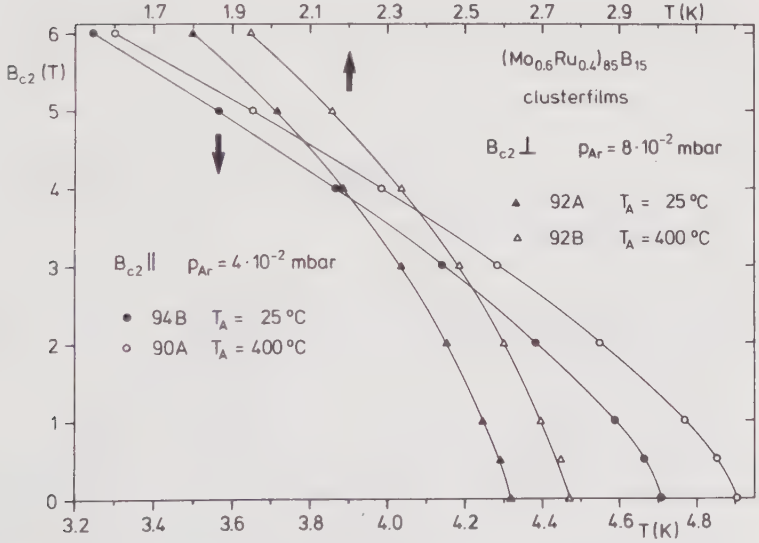


Abb. 60: Vergleich der kritischen Magnetfelder senkrecht und parallel zur Filmoberfläche für ungetemperte und bei $T_A = 400^oC$ angelassene Clusterfilme.

3. Tieftemperaturbestrahlung

3.1 Bestrahlung ungetemperter Clusterfilme

3.1.1 Auswirkungen auf die Struktur

Bei der Tieftemperaturbestrahlung von Clusterfilmen mit 20 MeV Schwefel-Ionen ist einerseits eine Reduzierung der Nahordnung in den Clustern, ähnlich wie sie in homogenen Filmen beobachtet wird/Söl 2,5/, und andererseits ein Auffüllen der Lücken zwischen den Clustern durch verlagerte Atome zu erwarten. Durch die Reduktion der Nahordnung in den Clustern ist eine Verbreiterung des 1. Beugungsmaximums zu erwarten, wohingegen durch das Auffüllen der Lücken die Atome auf den Clusteroberflächen auch nächste Nachbarn außerhalb der Cluster finden, wodurch sich die Nahordnung dieser Atome erhöhen sollte und das 1. Maximum schmaler werden sollte. In stark inhomogenen Filmen mit großen Clustern befinden sich relativ viele Atome an den Clusteroberflächen, so daß das 1. Maximum gegenüber den homogenen Filmen stark verbreiter ist (vgl. Abb. 30). Bei Bestrahlung solcher Filme nimmt, wie Abb. 61 zeigt, die Halbwertsbreite des 1. Maximums ab, da in diesem Fall das Breiterwerden des Maximums (bedingt durch die reduzierte Nahordnung in den Clustern) gegenüber dem Schärferwerden durch die Erhöhung der Nahordnung der Atome an den Clusteroberflächen zu vernachlässigen ist.

In einem Fall wurde, wie in Abb. 62 dargestellt, anstelle des Schmäler- bzw. Breiterwerdens des 1. Maximums eine Aufspaltung in drei Peaks beaobachtet. Die Peaklagen entsprechen den Abständen in bcc-Molybdän und einem leicht verzerrten hcp-Ruthenium. Die Breite der Peaks deutet aber darauf hin, daß in der Probe noch keine langreichweitige atomare Ordnung vorhanden ist. Die Filme, an denen diese Aufspaltung beobachtet wurde, wurden bei hohem Argondruck ($p_{Ar} = 8 \cdot 10^{-2}$ mbar) und stickstoffkaltem Titan-Sublimator hergestellt, so daß zu erwarten ist, daß sie bedingt durch den niedrigeren Restgasdruck gegenüber den übrigen Filmen (39A/B bis 73A/B) weniger Verunreinigungen enthalten.

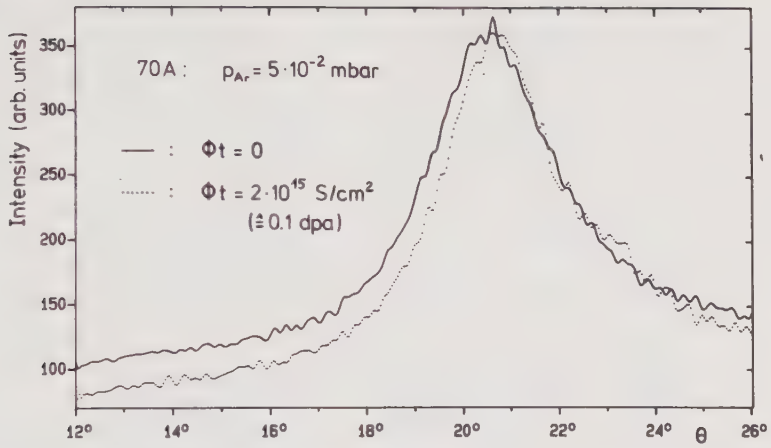


Abb. 61: Das erste Maximum der Röntgenbeugung eines Clusterfilms vor und nach Bestrahlung mit 20 MeV Schwefel-Ionen. Die unterschiedliche Lage der beiden Maxima rührt von einer leicht unterschiedlichen Orientierung des Substrats bei der Aufnahme des Spektrums her.

Eine ähnliche Aufspaltung wurde bereits von Bieger/Bie/ in amorphem $Nb_{82}Si_{18}$, das ebenfalls bei erhöhtem Argondruck präpariert wurde, beobachtet und durch eine Phasenseparation von zwei amorphen Phasen unterschiedlicher Dichte erklärt. Im Fall der Clusterfilme könnte es sich bei den beiden Phasen um Gebiete hoher Dichte in den Clustern und niedriger Dichte in den aufgefüllten Hohlräumen zwischen den Clustern handeln.

Die Röntgenkleinwinkelstreuung zeigt mit steigender Bestrahlungsdosis einen Intensitätsverlust, wie in Abb. 63 dargestellt. In Abschnitt D.1.2 wurde gezeigt, daß die integrierte Kleinwinkelstreuintensität für die Clusterfilme ab einem Mindestargondruck, der zur Entstehung der Cluster notwendig ist, annähernd konstant ist und daß die Differenz in der Elektronendichte

zwischen den Clustern und den Hohlräumen maximal, d.h. die von $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$, ist

$$\Delta\varrho = \varrho_{Mo\text{-}Ru\text{-}B} - \varrho_{Hohl} = \varrho_{Mo\text{-}Ru\text{-}B}$$

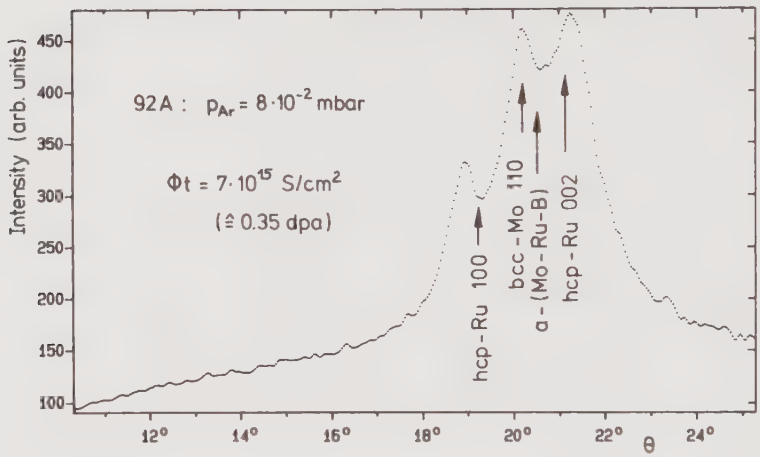


Abb. 62: Aufspalten des 1. Maximums der Röntgenbeugung eines Clusterfilms, der mit vermindertem Restgasdruck hergestellt wurde. Durch Pfeile sind die Peakpositionen von bcc-Mo und hcp-Ru sowie von a-$(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$ angedeutet.

Die Abnahme von Q um einen Faktor von 20 bei $\Phi t = 2 \cdot 10^{16}$ S/cm² (≙ 1 dpa) gibt an, daß bei dieser Dosis die Elektronendichte in den Hohlräumen zwischen den Clustern bereits knapp 80 % der Dichte der Cluster beträgt, daß also bei der Bestrahlung die Clusterfilme "homogenisiert" werden. Aus der normierten Elektronendichte-Korrelation, die in Abb. 64 für drei bestrahlte Clusterfilme unterschiedlicher Clustergröße gezeigt ist, geht hervor, daß bei der Bestrahlung die Cluster erhalten bleiben,

denn die Porod-Radien der bestrahlten Filme stimmen recht gut mit denen der unbestrahlten Clusterfilme überein.

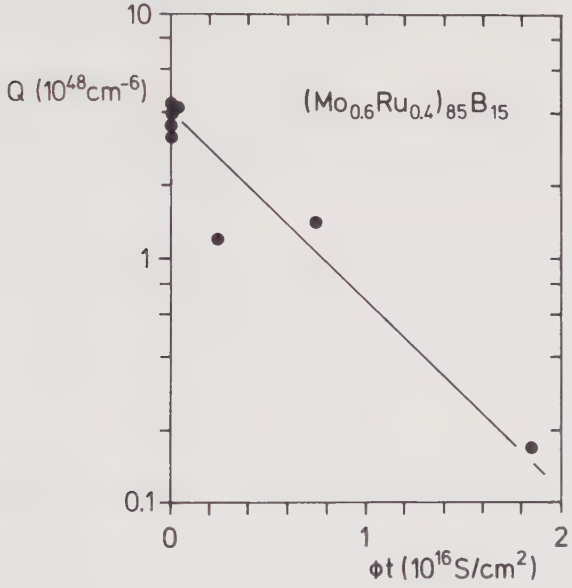


Abb. 63: Integrierte Röntgen-Kleinwinkelstreuintensität in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis für Clusterfilme (aus/Osa 1/).

Die Röntgenbeugung und -Kleinwinkelstreuung zeigen also, daß bei der Bestrahlung der Clusterfilme die Cluster zwar größtenteils erhalten bleiben, daß aber die Hohlräume zwischen den Clustern durch verlagerte Atome aufgefüllt werden, so daß die Filme homogenisiert werden.

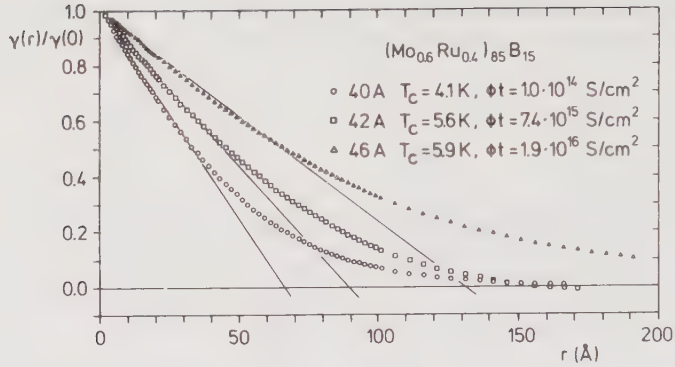


Abb. 64: Normierte Elektronendichte-Korrelation für drei bestrahlte Clusterfilme unterschiedlicher Clustergröße (40A: $p_{Ar} = 8 \cdot 10^{-2}$ mbar, 42A: $p_{Ar} = 5 \cdot 10^{-2}$ mbar, 46A: $p_{Ar} = 25 \cdot 10^{-2}$ mbar) (aus/Osa 1/).

3.1.2 Elektrischer Widerstand und supraleitende Eigenschaften

Durch das Auffüllen der Hohlräume zwischen den Clustern bei der Bestrahlung nimmt der elektrische Widerstand der Clusterfilme stark ab, wie in Abb. 65 gezeigt ist. Da für die Filme 39A/B bis 73A/B der spezifische Widerstand wegen der ungleichmäßigen Filmdicke, die durch die verwendete Sputtermaske bedingt ist, nicht bekannt ist, ist in Abb. 65 die Abhängigkeit der relativen Änderung des elektrischen Widerstands von der Bestrahlungsdosis und der anschließenden Erholung dargestellt. Für homogene Filme (44A) ergibt sich bedingt durch die Reduktion der Nahordnung bei Bestrahlung ein leichter Abfall des Widerstands (ca. 3 %), der bei der anschließenden Erholung bis Raumtemperatur teilweise wieder ausheilt. Mit steigender Clustergröße nimmt der Abfall des Widerstands bei Bestrahlung drastisch zu; für die am stärksten inhomogenen Filme ist der Widerstand um mehr als einen Faktor von 10 gegenüber den unbestrahlten abgefallen, d.h. der

durch die Clusterstruktur erhöhte Widerstand wird bei der Bestrahlung wieder reduziert und nähert sich dem Widerstand der homogenen Filme an. Bei der Erholung bis Raumtemperatur steigt der Widerstand vergleichbar mit dem der homogenen Filme wieder leicht an, d.h. der Zustand, der durch die Bestrahlung erzeugt wird, ist auch bei Raumtemperatur stabil.

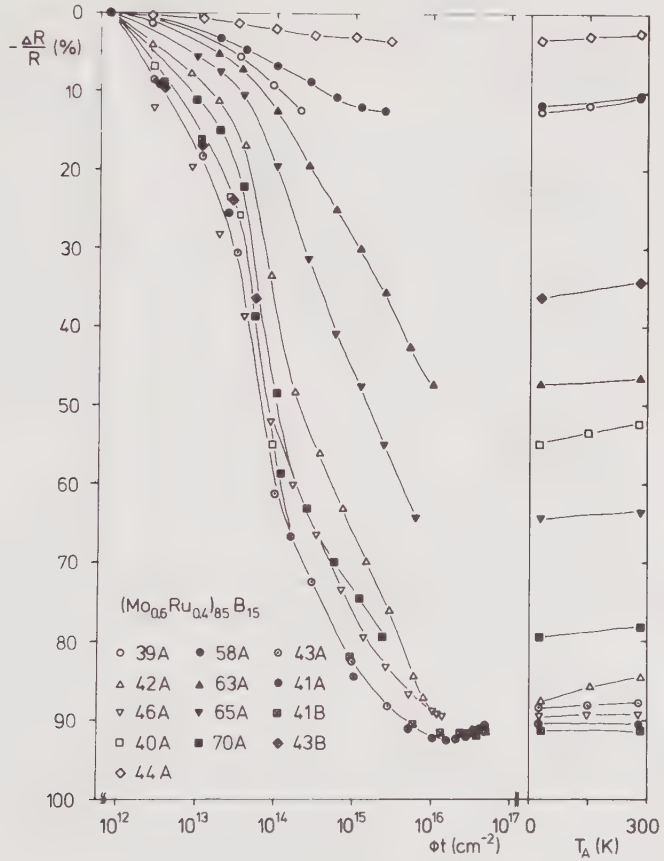


Abb. 65: Relative Änderung des Widerstands bei Bestrahlung mit 20 MeV Schwefel-Ionen und anschließender Erholung bis Raumtemperatur ($\Delta R/R = (R(\phi t) - R(0))/R(0)$).

Die supraleitende Sprungtemperatur der Clusterfilme steigt mit der Bestrahlungsdosis an und die Übergangsbreite nimmt ab, wie in Abb. 66 und 67 gezeigt ist.

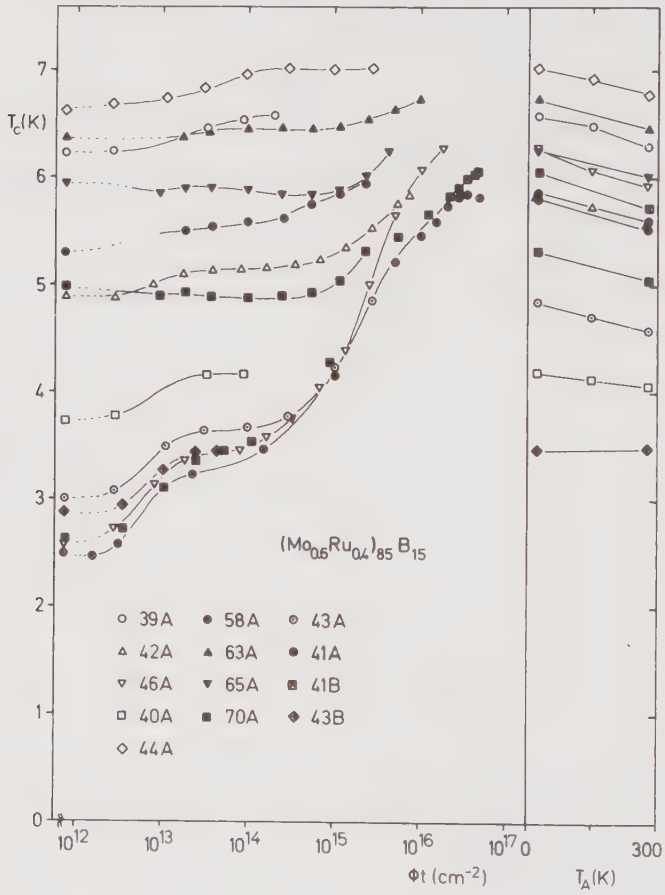


Abb. 66: Abhängigkeit der supraleitenden Sprungtemperatur von der Bestrahlungsdosis und anschließender Ausheilung.

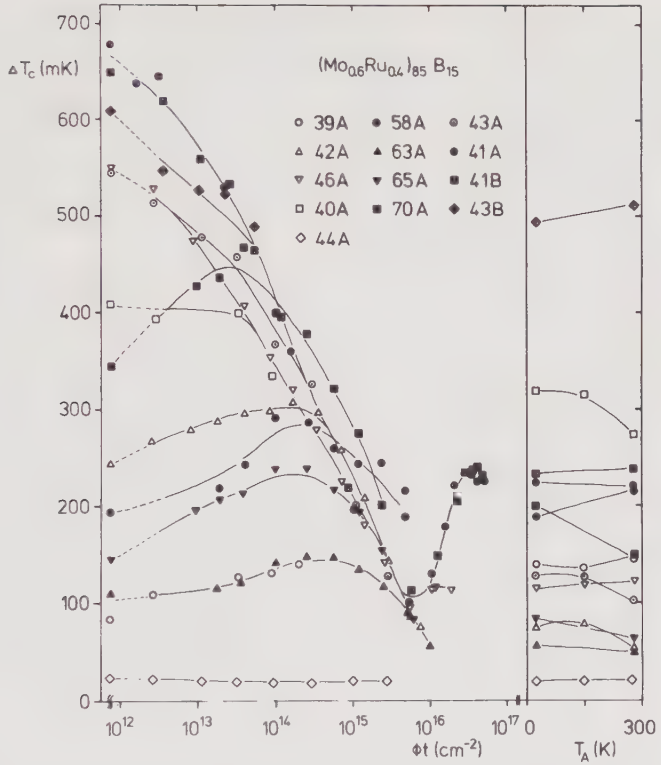


Abb. 67: Abhängigkeit der Übergangsbreite von der Bestrahlungsdosis und der anschließenden Ausheilung.

Die Zunahme von T_c zeigt, daß die Elektronendiffusivität durch das Auffüllen der Hohlräume zwischen den Clustern erhöht wird, so daß damit die effektive Abschirmung Elektronendichtefluktuationen erhöht wird und somit μ^* sinkt. Der starke Anstieg von T_c, insbesondere für den stark inhomogenen Film 46A, dessen T_c von 2.6 K auf über 6 K bei $\Phi t = 2 \cdot 10^{16}$ S/cm^2 ansteigt, zeigt auch, daß die Stöchiometrie der Clusterfilme sich nicht stark von der der homogenen Filme unterscheiden

kann, denn andernfalls sollten solch hohe Übergangstemperaturen nicht erreicht werden. Wäre beispielsweise die Bor-Konzentration nur um etwa 7 % höher, so würde das T_c des homogenen Films bereits um 1 K tiefer liegen (vgl. Abb. 11). Die Abnahme der Übergangsbreite, die vor Bestrahlung umso höher war, je größer die Clusterdurchmesser waren, zeigt, daß die Clusterfilme bei der Bestrahlung homogener werden. Extrapoliert man die Übergangsbreite zu höheren Dosen, so sollte sie für ϕt von einigen 10^{16} S/cm^2 die Übergangsbreite von homogenem $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$ erreichen. Bei diesen Dosen sollte auch das T_c des homogenen Films erreicht werden (vgl. Abb. 66). Das leicht abweichende Verhalten der Clusterfilme 41A und 41B, insbesondere der nicht so steile T_c-Anstieg bei hohen Dosen und der Wiederanstieg der Übergangsbreite, läßt sich durch die Alterung der Filme (ca. 4 Monate an Luft vor der Bestrahlung) erklären, wodurch Sauerstoff in die Poren zwischen den Clustern eindringen konnte. Bei den hohen Bestrahlungsdosen, wenn die Clusterfilme bereits homogenisiert sind, wird auch der Sauerstoff gleichmäßig im Film verteilt sein und wegen seiner hohen Elektronegativität die Elektronenkonzentration im Film und damit auch T_c verändern (vgl. Abb. 10). Der Anstieg der Übergangsbreite läßt sich durch Gebiete unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration erklären.

Das senkrechte kritische Magnetfeld, das in Abb. 68 und 69 für Clusterfilme mit einem Ausgangs-T_c von 2.62 K (92A) bzw. 4.70 K (91B) dargestellt ist, wird bei Bestrahlung sehr viel flacher, wohingegen sich das parallele kritische Feld, das für einige Clusterfilme in Abb. 70 gezeigt ist, kaum verändert. Vor Bestrahlung ist die Diffusionskonstante der Leitungselektronen wegen der Stäbchenform der Cluster sehr anisotrop, so daß die senkrechten kritischen Felder die parallelen weit übersteigen. Bei der Bestrahlung wird die Diffusionskonstante in der Filmebene durch das Auffüllen der Lücken zwischen den Clustern stark erhöht, so daß der $B_{c2\perp}(T)$-Verlauf flacher wird. Die Diffusivität senkrecht zur Filmebene (parallel zur Stäbchenachse) ist dagegen bereits vor Bestrahlung viel größer als die parallele und

wird deswegen durch die Bestrahlung auch weniger stark beeinflußt, so daß das parallele kritische Feld durch die Bestrahlung kaum verändert wird. Auf diese Weise übersteigt das parallele kritische Feld nach Bestrahlung das senkrechte, so wie es auch für die homogenen, unbestrahlten Filme beobachtet wird (vgl. Abb. 48), für die das parallele Feld, bedingt durch das erhöhte kritische Feld an der Oberfläche, größer als das senkrechte ist.

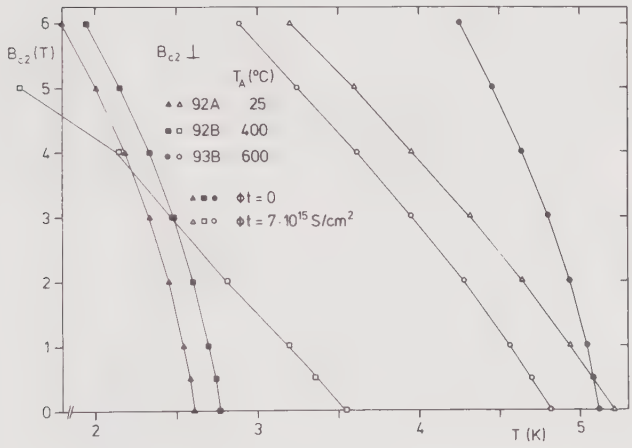


Abb. 68: Senkrechtes kritisches Magnetfeld von drei Clusterfilmen, die bei $p_{Ar} = 8 \cdot 10^{-2}$ mbar hergestellt und anschließend bei T_A angelassen und bestrahlt wurden.

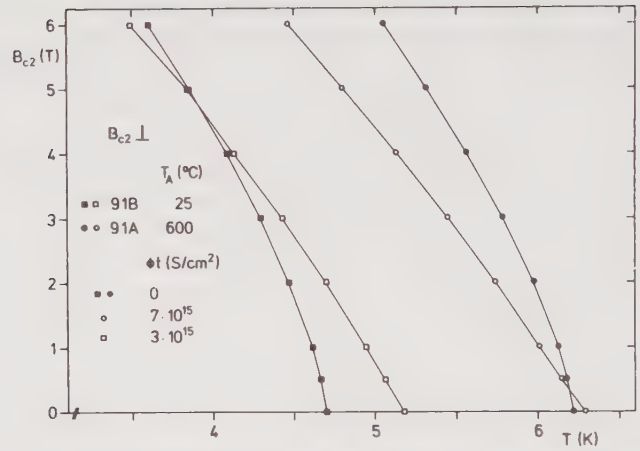


Abb. 69: Senkrechtes kritisches Magnetfeld von zwei Clusterfilmen, die bei $p_{Ar} = 4 \cdot 10^{-2}$ mbar hergestellt und anschließend bei T_A angelassen und bestrahlt wurden.

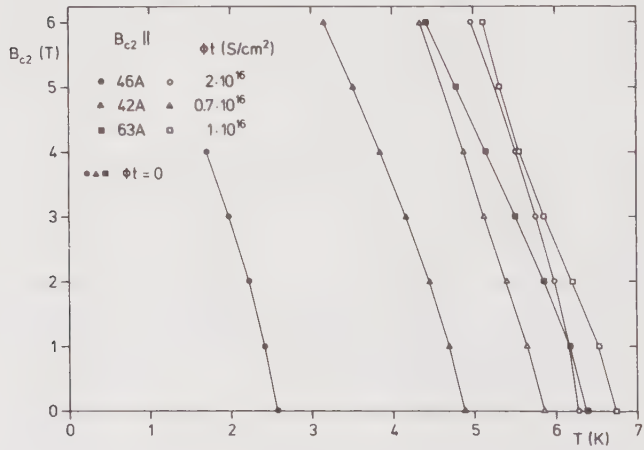


Abb. 70: Paralleles kritisches Magnetfeld von drei Clusterfilmen vor und nach Bestrahlung.

3.2 Bestrahlung getemperter Clusterfilme

Das Verhalten des spezifischen Widerstands einiger bis 600°C getemperter Clusterfilme bei Bestrahlung ist in Abb. 71 dargestellt.

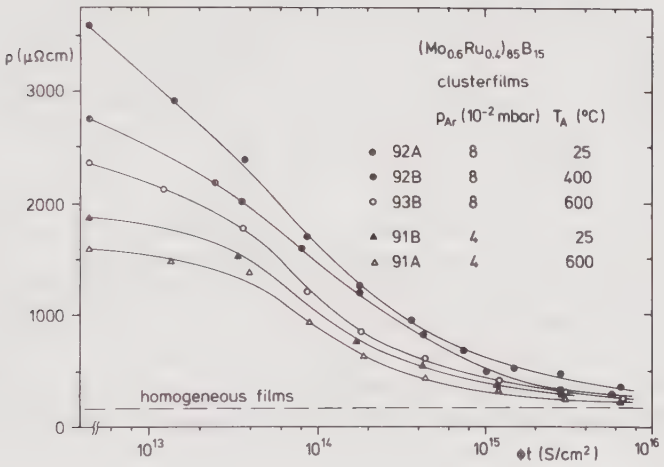


Abb. 71: Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Bestrahlungsdosis für getemperte Clusterfilme. Das Verhalten für einen homogenen Film ist gestrichelt angedeutet.

Unabhängig von der Clustergröße und der Anlaßtemperatur fällt der spezifische Widerstand mit steigender Bestrahlungsdosis kontinuierlich ab und nähert sich asymptotisch dem Widerstand von homogenem $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$, der bei Bestrahlung nahezu unverändert bleibt (vgl. Abb. 65). Dieses Verhalten bestätigt die Vorstellung, daß bei der Bestrahlung die Lücken zwischen den Clustern aufgefüllt und somit die Filme homogenisiert werden, so daß sich bei hohen Bestrahlungsdosen der Widerstand

dem von homogenen, amorphen $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Filmen annähern sollte.

Die Zunahme der supraleitenden Sprungtemperatur bei Bestrahlung, die in Abb. 72 gezeigt ist, ist allerdings für die angelassenen Clusterfilme geringer als für die ungetemperten. Für den bei 400°C angelassenen Film 92B, dessen T_c gegenüber dem ungetemperten Film 92A praktisch unverändert ist, wird der T_c-Anstieg erst für Dosen, die etwa viermal höher als die des ungetemperten Films sind, beobachtet. Dieses Verhalten könnte von der durch das Anlassen bedingten erhöhten Nahordnung der Atome an den Clusteroberflächen herrühren, so daß die Stabilität der Cluster zunimmt.

Die kritischen Magnetfelder der getemperten Filme verhalten sich bei Bestrahlung genauso wie die der ungetemperten (siehe Abb. 68 und 69), d.h. die Diffusionskonstante der Leitungselektronen in der Filmebene, die sich beim Anlassen der Clusterfilme nicht verändert, wird bei der Bestrahlung in gleicher Weise wie bei den ungetemperten Filmen erhöht. Die kritischen Felder der angelassenen Filme korrelieren also bei Bestrahlung nicht mit der supraleitenden Sprungtemperatur: So ist für die bei T_A = 600°C getemperten Clusterfilme bei Bestrahlung kein T_c-Anstieg zu beobachten, die Steigung des kritischen Feldes nimmt aber dennoch drastisch ab. Dieses Verhalten könnte ähnliche Gründe haben wie der Anstieg von T_c und die unveränderte Anfangssteigung beim Anlassen der Filme, die von einer Erhöhung der Diffusionskonstante senkrecht zur Filmebene beim Tempern verursacht wurden. Bei der Bestrahlung wäre der umgekehrte Effekt denkbar: Die sehr niedrige Diffusivität in der Filmebene wird durch das Auffüllen der Lücken zwischen den Clustern stark erhöht, wodurch das kritische Feld flacher wird und der Widerstand abfällt, wohingegen sich die relativ große Diffusivität senkrecht zur Filmebene, die gegenüber den ungetemperten Filmen bereits vor Bestrahlung leicht erhöht ist, bei Bestrahlung kaum bzw. erst bei sehr hohen Bestrahlungsdosen erhöht, wodurch T_c kaum verändert wird.

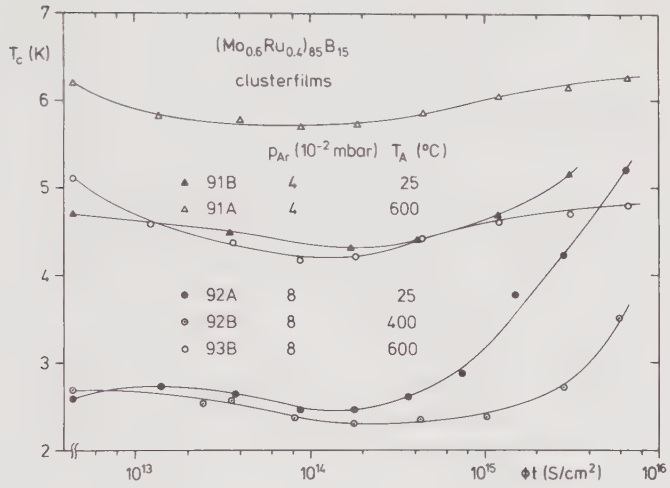


Abb. 72: Abhängigkeit der supraleitenden Sprungtemperatur von der Bestrahlungsdosis für getemperte Clusterfilme.

E. ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluß struktureller Inhomogenitäten auf Supraleitung und elektronischen Transport in metallischen Gläsern am Modellsystem von amorphen $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{85}B_{15}$-Clusterfilmen zu untersuchen. Die Filme wurden durch dc-Sputtern in Argonatmosphäre hergestellt und der Grad der Inhomogenität wird durch die Clustergröße, die durch den Argondruck während der Präparation eingestellt wurde, variiert. Aus der Röntgenkleinwinkelstreuung wird deutlich, daß die Filme aus stäbchenförmigen Clustern, deren Achsen senkrecht zur Filmoberfläche stehen, bestehen, die durch Gebiete verschwindender (Elektronen-)Dichte voneinander getrennt sind. Der elektrische Widerstand der inhomogenen Filme steigt drastisch mit zunehmender Clustergröße an (von 170 $\mu\Omega$cm auf über 3000 $\mu\Omega$cm für Filme mit einem mittleren Clusterradius von etwa 100 Å), die supraleitende Sprungtemperatur fällt ab (von 7 K auf unter 2.5 K) und der Verlauf des oberen kritischen Magnetfeldes wird sehr viel steiler (B'_{c2} steigt von 2.4 T/K auf über 15 T/K an). Der Widerstandsanstieg wird im Rahmen eines einfachen Kugelmodells durch die reduzierte Kopplung der Cluster untereinander erklärt. Durch die Clusterstruktur wird zusätzlich die Diffusivität der Leitungselektronen reduziert, wodurch sich die Zunahme des kritischen Feldes erklärt; die reduzierte Diffusivität hat eine Schwächung der dynamischen Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung zufolge, wodurch die verbleibende Coulomb-Restwechselwirkung und damit μ^* ansteigt, was zu der beobachteten Erniedrigung von T_c führt.

Die Tieftemperaturbestrahlung von Clusterfilmen mit 20 MeV Schwefel-Ionen zeigt, daß bei Bestrahlungsdosen von etwa $1 \cdot 10^{16}$ S/cm^2 ($\hat{\approx}$0.5 dpa) die supraleitende Sprungtemperatur wieder auf über 6 K ansteigt und der elektrische Widerstand drastisch absinkt. Dieses Verhalten zeigt, daß bei der Bestrahlung die Hohlräume zwischen den Clustern aufgefüllt werden und damit die Clusterstruktur zerstört wird, so daß sich die Eigenschaften der Clusterfilme bei Bestrahlung denen der homogenen Filme annähern.

F. LITERATURVERZEICHNIS

/Abe/Abeles, B., Sheng, P., Coutts, M.D., and Arie, Y., Adv.Phys. 24, 407 (1975)

/Abr/Abramowitz, M. and Stegun, I.A., Handbook of Mathematical Functions, Dover Publ. New York, 1965, p. 258

/Adr 1/Adrian, H., Ischenko, G., Lehmann, M., Müller, P., Braun, H., and Linker, G., J. Less Common Met. 62, 99 (1978)

/Adr 2/Adrian, H., Research Report for a stay at the Research Institute for Iron, Steel, and other Metals, Tohoku University, Sendai, Japan, 1985, (nicht veröffentlicht)

/Adr 3/Adrian, H., Holter, G., Blank, R., Hensel, B., und Saemann-Ischenko, G., Bericht im Verbund "Komplementäre Methoden und Defekte", Bad Honnef 1985

/And 1/Anderson, P.W., J.Phys.Chem.Solids 11, 26 (1959)

/And 2/Anderson, P.W., Muttalib, K.A., and Ramakrishnam, T.V., Phys.Rev. B 28, 117 (1983)

/Bec/Beck, H., and Güntherodt, H.-J., in "Glassy Metals I", ed. by H.-J. Güntherodt and H. Beck, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1981, p. 4

/Bel/Belitz, D. and Schirmacher, W., J.Phys. C 16, 913 (1983)

/Ber/Bernal, J.D., Nature 185, 68 (1960)
183, 141 (1959)

/Bie/Bieger, J., Dissertation, Erlangen, 1983

/Bla/Black, J.L., in "Glassy Metals I", eds. H.J. Güntherodt and H. Beck, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1981, p. 168

/Bre/Brenner, K., Diplomarbeit, Erlangen, 1982

/Brg/Bergmann, G., Phys. Reports 107, 1 (1984)

/Buc/Buckel, W. and Hilsch, R., Z. Phys. 138, 109 (1954)

/Car/Carter, W.L., Poon, S.J., Hull, Jr., G.W., and Geballe, T.H., Solid State Commun. 39, 41 (1981)

/Car 1/Cargill III, G.S., J. Appl. Phys. 41, 12 (1970)

/Car 2/Cargill III, G.S., in "Solid State Physics, Vol. 30", eds. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnball, Academic Press New York 1975, p. 227

/Che/Chen, A., Weisz, G., and Sher, A., Phys. Rev. B 5, 2897 (1972)

/Chu 1/Chui, T., Deutscher, G., Lindenfeld, P., and McLean, W.L., Phys. Rev. B 23, 6172 (1981)

/Chu 2/Chui, T., Lindenfeld, P., McLean, W.L., and Mui, K., Phys. Rev. B 24, 6728 (1981)

/Cle/Clemens, B.M., Tenhover, M., and Johnson, W.L., Physica 107 B, 319 (1981)

/Coc/Cochrane, R.W., Harris, R., Ström-Olsen, J.O., and Zuckermann, M.J., Phys. Rev. Lett. 35, 676 (1975)

/Col/Collver, M.M. and Hammond, R.H., Solid State Commun. 22, 55 (1977)

/Cot/Cote, P.J. and Meisel, L.V., in "Glassy Metals I", eds. H.-J. Güntherodt and H. Beck, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1981, p. 150

/Deu 1/Deutscher, G., Physica 109 & 110 B, 1629 (1982)

/Deu 2/Deutscher, G., Grave, I., and Alexander, S., Phys. Rev. Lett. 48, 1497 (1982)

/Deu 3/Deutscher, G., Entin-Wohlman , O., and Shapira, Y., Phys. Rev. B 22, 4264 (1980)

/Deu 4/Deutscher, G., Entin-Wohlman , O., Fishman, S., and Shapira, Y., Phys. Rev. B 21, 5041 (1980)

/Deu 5/Deutscher, G., Bandyopadhyay, B., Chui, T., Lindenfeld, P., McLean, W.L., and Worthington, T., Phys. Rev. Lett. 44, 1150 (1980)

/Die/Dienes, G.J. and Vineyard, G.H., "Radiation Effects in Solids", Interscience New York 1957

/Dir/Dirr, K., Diplomarbeit, München, 1985

/Duw/Duwes, P., in "Glassy Metals I", eds. H.-J. Güntherodt and H. Beck, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1981, p. 21

/Dyn/Dynes, R.C. and Garno, J.P., Phys. Rev. Lett. 46, 137 (1981)

/Ent/Entin-Wohlman , O., Kapitulnik, A., and Shapira, Y., Physica 107 B, 125 (1981)

/Fab/Faber, T.E. and Ziman, J.M., Philos. Mag. 11, 153 (1965)

/Fil/Filler, R.L., Lindenfeld, P., Worthington, T., and Deutscher, G., Phys. Rev. B 21, 5031 (1980)

/Fin/Finney, J.L., Proc. Roy. Soc. A 319, 479 (1970)

/Fuk/Fukuyama, H., Ebisawa, H., and Maekawa, S., J. Phys. Soc. Jpn. 53, 3560 (1984); 53, 1919 (1984)

/Gas/Gaskell, P.H., in "Glassy Metals II", ed. by H. Beck and H.-J. Güntherodt, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983, p. 5

/Gin/Ginzburg, V.L. and Landau, L.D., Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz. 20, 1064 (1950)

/Gui/Guinier, A., "X-Ray Diffraction", Freeman San Francisco, 1963

/Gun/Gunther, L., Deutscher, G., and Imry, Y., Phys. Rev. B 7, 3393 (1973)

/Gün/Güntherodt, H.-J., and Künzi, H.U., in "Metallic Glasses", American Society for Metals, Metals Park Ohio, 1978, p. 256

/Har/Harris, R. and Strom-Olsen, J.O., in "Glassy Metal II", eds. H. Beck and H.-J. Güntherodt, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983, p. 325

/Hen/Hensel, B., Diplomarbeit, Erlangen, 1985

/Her/Hertel, G., Adrian, H., Bieger, J., Nölscher, C.,Söldner, L., and Saemann-Ischenko, G., Phys. Rev. B 27, 212 (1983)

/Joh 1/Johnson, W.L., in "Glassy Metals I", eds. H.-J. Güntherodt and H. Beck, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1981, p. 191

/Joh 2/Johnson, W.L. and Williams, A.R., Phys. Rev. B 20, 1640 (1979)

/Joh 3/Johnson, W.L., Poon, S.J., and Duwez, P., Phys. Rev. B 11, 150 (1975)

/Kaw/Kawabata, A., J. Low Temp. Phys. 38, 191 (1980)

/Kin/Kinchin, G.H. and Pease, R.S., Rept. Progr. Phys. 18, 1 (1955)

/Mat/Matthias, B.T., Phys. Rev. 97, 74 (1955)

/Mil/McMillan, W.L., Phys. Rev. 167, 331 (1968)

/Moo/Mooij, J.H., Phys. Status Salidi A 17, 521 (1973)

/Müh 1/Mühlschlegel, B., Scalapino, D.J., and Denton, R., Phys. Rev. B 6, 1767 (1972)

/Müh 2/Mühlschlegel, B., Phys. Rev. B 10, 1127 (1974)

/Mül/Müller, P., in "Nuclear Physics Methods in Materials Research", eds. K. Bethge, H. Baumann, H. Jex, F. Rauch, Vieweg Braunschweig Wiesbaden 1980, p. 82

/Nöl/Nölscher, C., Diplomarbeit, Erlangen, 1980

/Nov 1/Novotny, V., Meincke, P.P.M., and Watson, J.H.P., Phys. Rev. Lett. 28, 901 (1972)

/Nov 2/Novotny, V. and Meincke, P.P.M., Phys. Rev. B 8, 4186 (1973)

/Oel/Oelhafen, P., in "Glassy Metals II", eds. H. Beck and H.-J. Güntherodt, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983, p. 284

/Orl 1/Orlando, T.P., McNiff, Jr., E.J., Foner, S., and Beasley, M.R., Phys. Rev. B 19, 4545 (1979)

/Orl 2/Orlando, T.P. and Beasley, M.R., Phys. Rev. Lett. 46, 1598 (1981)

/Osa 1/Osamura, K., private Mitteilung

/Osa 2/Osamuru, K. and Okuda, H., Trans. Japan Inst. Metals 25, 672 (1984)

/Osa 3/Osamura, K., Ochiai, S., and Takayama, S., J. Materials Sci. 19, 1917 (1984)

/Per/Perenboom, J.A.A.J., Wyder, P., and Meier, F., Phys. Rep. 78, 173 (1981)

/Pet/Pettit, R.B. and Silcox, J., Phys. Rev. B 13, 2865 (1976)

/Pol 1/Polk, D.E., Scripta Met. 4, 117 (1970)

/Pol 2/Polk, D.E. and Giessen, B.C., in "Metallic Glasses", American Society for Metals, Metals Park Ohio, 1978, p. 18

/Sat/Sattler, K., Mühlbach, J., Echt, O., Pfau, F., and Recknagel, E., Phys. Rev. Lett. 47, 160 (1981)

/Sha/Sharon, T.E. and Tsuei, C.C., Phys. Rev. B 5, 1047 (1972)

/Söl 1/Söldner, L., Adrian, H., Behrle, R., Söldner, K., Saemann-Ischenko, G., and Wecker, J., in "Proc. 17th Int. Conf. on Low Temperature Physics", eds. U. Eckern, A. Schmid, W. Weber, H. Wühl, Karlsruhe 1984, p. 1315

/Söl 2/Söldner, L., Dissertation, Erlangen, 1984

/Söl 3/Söldner, L., Bieger, J., Adrian, H., Brenner, K., Nölscher, C., and Saemann-Ischenko, G., in "Superconductivity in d- and f-Band Metals", eds. W. Buckel, W. Weber, Kernforschungszentrum Karlsruhr, 1982, p.355

/Söl 4/Söldner, L., Adrian, H., and Saemann-Ischenko, G., Appl. Phys. Lett. 43, 788 (1983)

/Söl 5/Söldner, L., Adrian, H., Bieger, J., Brenner, K., Nölscher, C., and Saemann-Ischenko, G., J. Appl. Phys. 54, 722 (1983)

/Spa/Spaepen, F., Turnbull, D., in "Proc. 2nd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", ed. by N.J. Grant, B.C. Giessen, MIT Cambridge Mass. 1975, p. 205

/Stü/Stüwe, H.-J., Diplomarbeit, Erlangen, 1985

/Ted/Tedrow, P.M. and Meservey, R., Phys. Rev. B 8, 5098 (1973)

/Ten/Tenhover, M., Johnson, W.L., and Tsuei, C.C., Solid State Commun. 38, 53 (1981)

/Tin/Tinkham, M., "Introduction to Superconductivity", McGraw-Hill, Kogakusha, Tokyo, 1975, p. 105

/Tow/Townsend, P., Gregory, S., and Taylor, R.G., Phys. Rev. B 5, 54 (1972)

/Toy/Toyota, N., Adrian, H., Inoue, A., Matsuzaki, K., Fukase, T., Fukamichi, K., Masumoto, T., Muto, Y., Müller, R., and Söldner, L., to be published in Physica

/Var/Varma, C.M. and Dynes, R.C., in "Superconductivity in d- and f-Band Metals", ed. by D.H. Douglass, Plemum New York 1976

/Wal/Wallner, G., private Mitteilung

/Wat 1/Watson, J.H.P., Phys. Rev. 148, 223 (1966)

/Wat 2/Watson, J.H.P., Phys. Rev. B 2, 1282 (1970)

/Wer/Werthamer, N.R., Helfand, E., and Hohenberg, P.C., Phys. Rev. 147, 295 (1966)

/Wil/Williams, A. and Johnson, W.L., J. Non-Cryst. Solids 34, 121 (1979)

/Zal/Zallen, R., in "The Physics of Amorphous Solids", John Wiley and Sons New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1983, p. 2

/Zim/Ziman, J.M., Philos. Mag. 6, 1013 (1961)

DANKSAGUNG

Bei Prof. Dr. G. Saemann-Ischenko möchte ich mich für die Überlassung des interessanten und vielseitigen Themas sowie für die Unterstützung während des Fortgangs der Arbeit bedanken.

Dr. H. Adrian hat in entscheidender Weise durch klärende Diskussionen und Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Außerdem möchte ich mich noch für die Überlassung der Ergebnisse der Hochfeldmessungen bei ihm bedanken.

Meinen beiden Studienkollegen Dr. R. Behrle und R. Knauf danke ich für die gute Zusammenarbeit seit Studienbeginn und für ihre tatkräftige Unterstützung während der letzten Jahre.

Für die Durchführung der Kleinwinkelstreu-Untersuchungen bin ich Prof. Dr. K. Osamura, Dr. G. Wallner und H. Franz zu Dank verpflichtet.

B. Hensel danke ich für die Unterstützung bei der Auswertung der kritischen Felder, sowie W. Schindler und K. Söldner für die Dickenbestimmung mittels Rückstreuung.

Die Bestrahlungsexperimente wären nicht ohne die Mithilfe von R. Adlwarth, M. Blasche, F. Bömmel, J. Burger, A. Grassmann, G. Holter, B. Kandolf, R. Köllner, G. Lamatsch, M. Lippert, A. Meinelt, W. Möhle, Dr. C. Nölscher, B. Roas, Dr. W. Schmidt, B. Schuster, Dr. L. Söldner, H.-J. Stüwe, A. Thomä und D. Velte möglich gewesen.

Bei den Herren der mechanischen und elektronischen Werkstatt bedanke ich mich für die angenehme Zusammenarbeit und bei Herrn D. Harrer für die Versorgung mit flüssigem Helium.

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert.

LEBENSLAUF

Name	Rolf Blank, geb. Müller
geboren	am 7. Mai 1956 in Berlin
Eltern	Dr. Heinz Müller, Physiker Gretchen Müller, geb. Steer, Physikerin und Hausfrau
Familienstand	verheiratet seit 17. Mai 1985 mit Karin Blank
Schulbildung	1962-1966: Grundschule Erlangen 1966-1967: Ohm-Gymnasium Erlangen 1967-1972: Chiemgau-Gymnasium Traunstein/Obb. 1972-1975: Albert-Schweitzer-Gymnasium Erlangen Reifeprüfung im Juni 1975
Wehrdienst	Ableisten des Grundwehrdienstes von Oktober 1976 bis November 1977
Studium	Studium der Physik an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg von November 1975 bis Oktober 1976 und November 1977 bis November 1981 Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Saemann-Ischenko
Prüfungen	Vordiplom nach dem 4. Semester im November 1978 Diplom nach dem 10. Semester im November 1981
Forschungs-aufenthalt	von Januar 1982 bis Dezember 1982 bei Prof. Dr. R.N. Shelton an der Iowa State University / Ames Laboratories, Ames, Iowa, USA
Stellung	seit Januar 1983 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Physikalischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg

Offsetdruck · Fotodruck · Hogl · Hauptstraße 109 · 8520 Erlangen · Tel.09131/22990